

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN
'SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
VARGA JÓZSEF

MAUTHNER NÁNDOR
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLV. ÉVFOLYAM 1939.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1939

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

XLV. évfolyam 1939.

TARTALOM.

	Oldal
Bruckner Győző, Ivánovics György és Kovács Oskolás Margit: A d(—)-glutaminsav polypeptidjének természetes előfordulása	131
— Über das natürliche Vorkommen des Polypeptids der d(—)-Glutaminsäure	146
Bruckner Győző: lásd Vinkler Elemér.	
Csűrös Zoltán és Turai Lichtig László: Fehérjék reakciói aldehidekkel	54
— Reaktionen der Eiweiss-stoffe mit Aldehyden	75
Csűrös Zoltán és Vass Ferenc: A karbamid-aldehid kondenzációk	30
— Über Kondensationsprodukte des Harnstoffes mit verschiedenen Aldehyden	53
Gärtner Károly: Dohányminősítés a kémiai összetétel alapján	19
— Über die Qualitätsbestimmung des Tabaks auf Grund der chemischen Zusammensetzung	30
Gegő Mihály: Ionsúlymeghatározás dialízissebességből	1
Hegedűs Margit: Az ólom, ón és antimon egymásmellett történő meghatározásáról	108
Hertelendi László: Elektrolitréz réztartalmának meghatározása	156
— Determination of the Cu % in electrolytic copper	162
Ivánovics György: lásd Bruckner Győző.	
Jelentés a szakosztály üléseiről	81, 174
Kovács Oskolás Margit: lásd Bruckner Győző.	
Könyvismertetés	81, 173
Mauthner Nándor: Egy új glukogallussav szintézise	168
— Die Synthese einer neuen Glucogallussäure	170
— A 6-oxy-8-methoxycumarin szintézise	171
— Die Synthese des 6-oxy-8-methoxycumarins	172
Mérei Kálmán: Az ezüstoxid elektrolitikus előállításáról	123
— Über die elektrolytische Darstellung von Silberoxyd	130
Plank Jenő: Cérium koloriméteres meghatározása	100
— Colorimetrische Bestimmung des Ceriums	103
Tarnóczy Tamás: Készülék folyadékok dielektromos állandójának mérésére	163
— Apparat zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten	168

	Oldal
Tóth Géza: Vizsgálatok cserzőanyagoknak enyvvvel való kicsapásáról --- --- --- --- --- --- --- ---	75, 130
— Untersuchungen über die Gerbstoff-fällende Wirkung des Leimes --- --- --- --- --- --- --- ---	80
— Vizsgálatok az emulsin néhány enzimjének chromatographikus szétválasztásáról --- --- --- --- --- --- --- ---	103
— Über die Chromatographische Trennung einiger Enzyme des Emulsins --- --- --- --- --- --- --- ---	108
Turai Lichtig László: lásd Csűrös Zoltán.	
Urmánczy Antal: Újabb adatok a dialízis mechanizmusának ismeretéhez --- --- --- --- --- --- --- ---	13
— Über den Mechanismus der Dialyse --- --- --- --- --- --- --- ---	19
Varga Éva: Schiffbázisok fényelnyelése és szerkezete --- --- --- --- --- --- --- ---	83
— Über die Lichtabsorption und Konstitution der Schiffschen Basen --- --- --- --- --- --- --- ---	99
Vass Ferenc: lásd Csűrös Zoltán.	
Vinkler Elemér és Bruckner Győző: Spasmolytikus hatású isochinolinbázisok szintézisére vonatkozó újabb vizsgálatok --- --- --- --- --- --- --- ---	147
— Neuere Untersuchungen über die Synthese von spasmolytisch wirksamen Isochinolinbasen --- --- --- --- --- --- --- ---	155
Zsivny Viktor: Az 1936. és 1937. években leírt új ásványfajok és ásványvarietások --- --- --- --- --- --- --- ---	115

4125 307407
1939

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN
'SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
VARGA JÓZSEF

MAUTHNER NÁNDOR
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1939. JANUÁR—MÁJUS

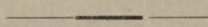
XLV. ÉVFOLYAM. 1—5. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1939

TARTALOM.

	Oldal
<i>Gegő Mihály</i> : Ionsúlymeghatározás dialízissebességből	1
<i>Urmánczy Antal</i> : Újabb adatok a dialízis mechanizmusának ismeretéhez	13
— Über den Mechanismus der Dialyse	19
<i>Gärtner Károly</i> : Dohányminősítés a kémiai összetétel alapján	19
— Über die Qualitätsbestimmung des Tabaks auf Grund der chemischen Zusammensetzung	30
<i>Csűrös Zoltán és Vass Ferenc</i> : A karbamid aldehyd kondenzációk . .	30
— Über Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit verschiede- nen Aldehyden	53
<i>Csűrös Zoltán és Turai Lichtig László</i> : Fehérjék reakciói aldehidekkel	54
— Reaktionen der Eiweisstoffe mit Aldehyden	75
<i>Tóth Géza</i> : Vizsgálatok cserzőanyagoknak enyvvvel való kicsapásáról .	75
— Untersuchungen über die Gerbstoff-fällende Wirkung des Leimes	80
Jelentés a szakosztály 302., 303. és 304. üléseiről	81
Könyvismertetés	81
Pályázati hirdetés	82



Ionsúlymeghatározás dialízissebességből.

Gegő Mihály-tól.

Érk. 1939. I. 15.

1. Bevezetés.

Dolgozatom célja dialízissebességi mérések alapján oldatszerkezeti kérdések felderítése.

Az 1928-ig megjelent hasonló tárgyú dolgozatok ismertetése helyett *Jellinek* könyvére¹ utalok. Ebben az időben jelentek meg *Brintzinger* első cikkei, melyek először csak a dialízis meggyorsítását célozták.² Valamivel később, a dialízis törvényszerűségeinek vizsgálata után,³ az oldat különböző nagyságú részeit választották szét dialízissel,⁴ továbbá molekula-,⁵ sőt ionsúlyt⁶ is mértek.

1931. óta *Brintzinger* és iskolája számos közleményben igen sok érdekes kérdést világított meg. Többek között nekik köszönhetjük a kétmagvú komplexek felfedezését is.⁷

1934-ben *Kiss* és munkatársai⁸ egy új módszerrel a dialízis mechanizmusát vizsgálták. Kísérleteiknél pergament és borjúbél membránt alkalmaztak.

Minthogy *Brintzinger* szerint nagy áteresztőképessége és állandósága folytán kuprofán membrán használata látszik a legcélszerűbbnek, első feladatomban annak eldöntése, érvényes-e kuprofán membránra is a *Kiss* és munkatársai által alkalmazott egyenlet. További feladat annak megállapítása, hogy módszerünk ionsúlymeghatározás esetén azonos eredményt ad-e a *Brintzinger*-félével. Végül vizsgáltam a szóbanforgó eljárás móddal a kobalt, nikkelt és réz ionnak a komplex-

¹ *K. Jellinek*: Lehrbuch der physik. Chem. Fünfte Aufl. F. Enke, Stuttgart 1928. Bd. II. 651, 855.

² *H. Brintzinger*: Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927) 256; *A. Gutbier* és *H. Brintzinger*: Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927) 231.

³ *H. Brintzinger*: Z. anorg. allg. Chem. a) **168** (1927) 145; b) 150; c) *H. Brintzinger* és *B. Troemer*: Z. anorg. allg. Chem. **172** (1918) 42; d) **184** (1929) 97.

⁴ *H. Brintzinger* és *W. Brintzinger*: Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 50.

⁵ *H. Brintzinger* és *W. Brintzinger*: Z. anorg. allg. Chem. a) **196** (1931); b) **196** (1931).

⁶ *H. Brintzinger* és *W. Brintzinger*: Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 55.

⁷ *H. Brintzinger* és *H. Osswald*: Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 253, **224** (1935) 283, **225** (1935) 33, 365; *H. Brintzinger* és *Ch. Ratanarat*: **228** (1936) 61; *H. Brintzinger* és *F. Jahn*: **229** (1936) 410; *H. Brintzinger* és *Ch. Ratanarat*: **230** (1936) 28; *H. Brintzinger* és *F. Jahn*: **230** (1937) 416, **231** (1937) 281.

⁸ a) *Márton L.*: Doktori értekezés. Szeged, 1934; b) *Kiss A.* és *Urmánczy A.*: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 40; c) *Urmánczy A.*: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szegediensis. **4** (1935) 239; *Urmánczy A.*: Magy. Chem. Foly. (1937) 156.

képződését kloridos, nitrátos, perklorátos és szulfátos közegben. E mérések feladata az intézetben folyó spektroszkópiai vizsgálatok kiegészítése. Ezen kívül foglalkoznom kellett a közeghatás kérdésével is, mert, bár éppen a magas koncentrációjú neutrális sóoldat, mint közeg, teszi lehetővé ionsúlynak dialízissebességből való kiszámítását, mégis ez a terület sok helyen szorul kiegészítésre, sőt helyesbítésre.

2. Kísérleti eljárás mód.

A használt készülék az 1. sz. ábrán látható. *a* karsú hengerpohár. Átmérőjét úgy választjuk meg, hogy a közte és a *b* edény közti körgyűrű területe azonos legyen a *b* edény keresztmetszetével.

Ez esetben próbavételek után is azonos marad a folyadék szintje mindkét edényben.

A *b* cső felső vége ki van húzva és golyócsapággal van ellátva. Belső átmérője 36 mm és így a memránfelület $10 \cdot 17 \text{ cm}^2$. Forgatásával keverjük az *a* edény tartalmát, míg a benne levő oldatot a membrántól mindig azonos távolságra állított *d* rögzített keverő tartja egyenletes mozgásban. Minden kísérletnél kb. 250-es fordulatszámmal dolgoztam. Az *a* edényből egy kétszer meghajlított 3 imm átmérőjű üvegsővön

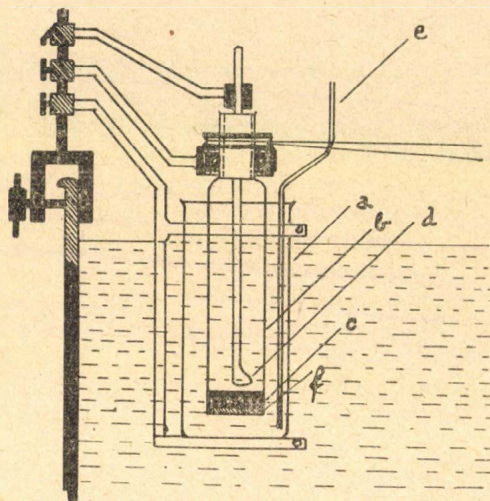
(*e*), a *b* edényből egy, a *d* keverőre erőstett, gumicsővön át vettem a próbákat. Az *f* keskenyebb gumigyűrű a membrán leszorítására szolgál, míg a *c* szélesebb gyűrű tartja a membránt és takarja annak *f* gyűrű felett kimaradó csipkés szélét.

A 15-ös kuprofán membránt 2 órai vízben való áztatás után nedves állapotban simára feszítettem fel. A membrán élettartama gondos kezelés esetén kb. 6 hét.

A készülék $25 \pm 0.03 \text{ C}^\circ$ -os termosztát vizébe merül. Először az *a*, majd a *b* edénybe pipettáztam be $100\text{--}100 \text{ cm}^3$ előmelegített oldatot. A belső edény töltésekor, közvetlen a pipetta kifolyása előtt, megindítottam egy másodpercórát, a következő 30 mp-en belül pedig a keverést. Meghatározott időpontokban mindkét edényből 10, esetleg 20 cm^3 -es próbákat vettem. Először a külső edényből (ézt analizáltam), majd pontosan 1 perc múlva a belső edényből.

3. Számításmód.

Kísérlet kezdetekor a belső edényben *a*, a külsőben *0*, *t* idő múlva pedig *a*—*x*, illetőleg *x* a mérendő anyag koncentrációja.



Készülékünkönél (a Brintzinger-félével szemben) kétirányú (a térből b térbe és viszont) diffúzióval kell számolnunk. Ha a diffúzió sebessége a koncentrációkülönbséggel arányos, a változás sebességét a

$$dx/dt = k' \cdot f \cdot (a - x) - k' \cdot f \cdot x \quad \text{I.}$$

egyenlet adja, ahol k' a dialízisebesség állandóját, f a membrán felületét jelenti. Minthogy a dialízisebesség fordítva arányos a fázisok térfogatával ^{8b} és ugyanannál a készüléknél f állandó, az I. egyenlet következőkép írható:

$$dx/dt = k \cdot f/v \cdot (a - 2x) = \lambda/v (a - 2x) \quad \text{II.}$$

ahol λ a dialízisebességgel arányos mennyiség.

Ionsúlymeghatározásnál meghatározzuk ugyanolyan kísérleti körülmények között a vizsgálandó ion és egy ismert súlyú ion λ tényezőjét. Ha mindkét esetben azonos módon függ λ a dialízisebességtől, úgy értékét behelyettesítve a Riecke féle formulába:⁹

$$M_x = \lambda^2/\lambda_x^2 \cdot M \quad \text{III.}$$

ahol M_x a kérdéses, M a vonatkozási ion súlya, λ a vonatkozási, λ_x a vizsgált ion dialízisállandója.

Különböző membránnal kapott eredményeimet, mint *Brintzinger* is, a

$$\lambda_a/\lambda'_a = \lambda_b/\lambda'_b \quad \text{IV.}$$

egyenlet alapján hasonlítottam össze.

4. A kísérleti adatok ismertetése.

Elemzőmód: A $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , Cu^{2+} , Ba^{2+} ionokat jodometriásan, a Co^{2+} iont elektroanalízissel, a Ni^{2+} iont dimetilglioximmal, illetve káliumocianidos módszerrel, a Mg^{2+} iont pirofoszfát alakban, a Cl^- és J^- ionokat pedig argentometriásan határoztam meg. A tioszulfát törzsoldatokat acidimetriásan ellenőrzött káliumbijodát oldattal állítottam be *Than* módszere szerint.

A II. egyenlet érvényességének vizsgálatát kuprofán membránoknál indokoltá teszi az, hogy *Brintzinger* szerint a $\lambda\sqrt{M} = K$ egyenlet alkalmazhatósága függ a membrán anyagától. *Brintzinger* vastag és kispórusú membránokkal nem kapott helyes molsúlyt.⁵ *Rathje*¹⁰ szerint ennek az az oka, hogy az oldószer a dialízis tartama alatt ozmosisos erők következtében átáramlik a koncentráltabb térbe (ozmosisos felhígulás). A II. egyenlettel számított λ értékek menete jelezné a koncentrációkülönbséggel változó ozmosisos felhígulást. Mivel kuprofán membránt alkalmazva λ értéke a dialízis folyamán állandó, az ozmosisos felhígulás nem zavar. Ezt bizonyítják az 1–6. számú szemelvényes táblázatok.

Módszerünk használhatóságát igazolják a 7. számú táblázat adatai, amennyiben azonos kísérleti körülmények mellett a *Brintzinger* által talált ionsúlyokkal azonos értékeket kapunk.

⁹ E. Riecke: Z. phys. Chem. 6 (1890) 564.

¹⁰ W. Rathje: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 71 (1938) 880.

0,10125 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
2,0 m NaNO_3 /2,0 m NaNO_3

t	x	v	λ
0'	0,00000	100	—
30'	0,00535	90	0,0186
60'	0,01062	80	0,0185
90'	0,01574	70	0,0182
120'	0,02088	60	0,0185
150'	0,02585	50	0,0187
			0,01850

1. sz. táblázat.

0,10036 $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$

t	x	v	λ
0'	0,00000	100	—
35'	0,01444	80	0,0480
60'	0,02374	60	0,0478
90'	0,03391	40	0,0476
120'	0,04256	20	0,0483
			0,04792

2. sz. táblázat.

0,3016 $\text{KJ}/\text{H}_2\text{O}$

t	x	v	λ
0'	0,0000	100	—
30'	0,0469	90	0,0614
60'	0,0815	80	0,0599
90'	0,1070	70	0,0601
120'	0,1253	60	0,0616
150'	0,1370	50	0,0595
			0,06050

3. sz. táblázat.

0,10446 m K_2CrO_4
2,0 m NaCl /2,0 m NaCl

t	x	v	λ
0'	0,00000	100	—
30'	0,00672	90	0,0229
60'	0,01285	80	0,0217
90'	0,01882	70	0,0219
120'	0,02466	60	0,0225
150'	0,03009	50	0,0218
180'	0,03531	40	0,0223
			0,02218

4. sz. táblázat.

0,09660 m NiCl_2
3,0 m NaCl /3,0 m NaCl

t	x	v	λ
0'	0,00000	100	—
30'	0,00408	90	0,0147
60'	0,00831	80	0,0150
90'	0,01257	70	0,0150
120'	0,01675	60	0,0147
150'	0,02108	50	0,0147
180'	0,02565	40	0,0153
			0,01486

5. sz. táblázat.

0,10362 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0,3 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /0,3 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

t	x	v	λ
0'	0,00000	100	—
30'	0,00758	90	0,0263
60'	0,01458	80	0,0258
90'	0,02114	70	0,0258
120'	0,02732	60	0,0261
150'	0,03301	50	0,0263
			0,02606

6. sz. táblázat.

Vizsgált ion	Közeg	λ_x	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3''}$	I o n s ú l y		
				Talált		Számított
				Által.	Brintz. által.	
CrO_4''	2,0 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,02460	0,02512	117	Nem vizsgált	CrO_4'' 116
CrO_4''	2,0 m NaNO_3	0,02086	0,02160	116		CrO_4'' 116
Ni''	"	0,01800	0,02190	166	165	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 167
Cu''	"	0,01850	0,02263	168	171	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 172
Ba''	"	0,01950	0,02166	137	135	Ba'' 137
Mg''	"	0,01952	0,02122	132	136	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 132
Cu''	2,0 m Na_2SO_4	0,00978	0,02070	502	517	$[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ 511
Ni''	"	0,00964	0,02023	494	519	$[\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ 501
Co''	"	0,00951	0,02015	503	509	$[\text{Co}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ 502
Cu''	2,0 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,01213	0,02568	502	517	$[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ 511
Co''	"	0,01185	0,02537	514	509	$[\text{Co}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ 502

7. sz. táblázat.

5. Módszerünk kritikai összehasonlítása a Brintzinger-félével.

A *Brintzinger*-módszernél¹¹ külső edényül és egyben termosztát gyanánt is egy 4,5 literes edény szolgál, letakarva megfelelő kivágásokkal ellátott deszkalappal. Kísérlet indításakor a belső edényt kiöblítik a vizsgálandó oldattal, majd 35 cm³ oldatot bepipettázva addig süllyeszti le, míg a membrán érinti a külső folyadékot. Ekkor megindítják a stoppert és a keverést. Rendesen 0,5, 1, 1,5 órás kísérleteket végeznek. A kísérlet végén kiemelik az edényt, tartalmát egy 50 cm³-es lombikba ürítik, majd — most már öblítés nélkül — újból megtöltik és indítják a következő, hosszabb időtartamú dialízist. A koefficiens kiszámításának alapfeltétele, hogy az időegységben át-diffundált anyag mennyisége a koncentrációkülönbséggel arányos.

$$dc/dt = \lambda c; \text{ integrálva } \lambda = \log c_0 - \log c_t / t \cdot \log e$$

Az egyenlet érvényességének feltétele, hogy a külső tér koncentrációja a vizsgált ionra nézve mindig 0 legyen.

*Brintzinger*⁵ szerint eljárás módjának előnye, szemben a diffúziós molekulásülymeghatározással, a kísérleti idő rövideje és a könnyebb kivitel. Ugyanez az előnye van meg a mi módszerünknek *Brintzinger*ével szemben. Így *Brintzinger* leghosszabb részletkísérlete 1,5 óráig tart. Mi ugyanennyi idő alatt be is fejezünk egy kísérletet. Bár mi csak 1,5 óráig dializáltunk, az állandót, a próbák száma szerint, több adatból középértékelhetjük. *Brintzinger*nek ehhez több olyan kísérletet kell végeznie, melyek közül csak egy 1,5 óra tartamú.

Módszerünk további előnye a nagy anyagmegtakarítás. Míg *Brintzinger* egy kísérlethez 5—6 liter 2,0 molos oldatot használ el, addig nekünk csak 450 cm³-re van szükségünk.

6. Neutrális sók hatása a dialízisebességre.

Régen ismert jelenség, hogy elektrolitek, különösen savak dialízisebességét neutrális sók nagy mértékben befolyásolják. *Bethe* és *Terada*¹² szerint elektrolitek dialízisére más törvényszerűségek érvényesek, mint nem elektrolitekére. Szerintük az eltérés oka az, hogy elektrolitek dialízisekor a két oldat koncentrációkülönbségével változnak a membránerők. *Mommsen*¹³ szerint a membrán töltése változik az oldat hidrogénion koncentrációjával. *Terada*¹⁴ későbbi kísérletei szerint a közeghatás a membrán kapillárelektromos jelenségeiben, a membrán duzzadási fokának és abszorpcióképességének megváltozásában áll. *Brintzinger* káliumkloridnak, nátriumkloridnak, litiumkloridnak a sósav, továbbá a nátriumnitrátnak nátriumklorid dialízisebességére gyakorolt különböző gyorsító hatását dehidratációval magyarázza.^{3d} Később¹⁵ megállapítja, hogy két binaer elektrolit esetén a gyorsabb kation a gyorsabb anionnal, a lassúbb kation pedig a lassúbb anionnal diffundál. *Márton* mérései szerint a kloridok és

¹¹ H. Brintzinger: Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 415.

¹² A. Bethe, H. Bethe és Y. Terada: Z. phys. Chem. **112** (1924) 250.

¹³ H. Mommsen: Z. phys. Chem. **118** (1925) 347.

¹⁴ Y. Terada: Z. phys. Chem. **109** (1924) 199.

¹⁵ H. Brintzinger és W. Brintzinger: Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 61.

nitrátok gyorsítják, a szulfátok pedig lassítják a dialízis sebességet. *Urmánczy*^{8c} Brintzingerrel együtt felteszi, hogy a neutrális sók leépítik a vizsgált ion hidratburkát. Új feltevés dolgozatában, hogy a neutrális sók tágítják vagy összehúzzák a membránpórusokat és ennek megfelelően változtatják a dialízis sebességet, továbbá hogy befolyásolják a membránpotenciál kialakulását. Végül hangsúlyozza a közeg viszkozitásának jelentőségét.

Ionsúlymeghatározással foglalkozva, fontos lenne egységes képet alkotni a közeg hatásáról. Ha ugyanis az oldószer tiszta víz, a dialízis-módszer nem alkalmas ionsúlymérésre. Mivel tiszta vízben a két ellentétes töltésű ionnak egyenértékű mennyiségben kell diffundálnia, az észlelt dialízis sebesség szükségképpen a kation-anion relatív vándorlási sebességének függvénye lesz. *Brintzinger* szerint azonban, ha megfelelő és elég tömény neutrális sóoldatban oldjuk fel a vizsgálandó elektrolitot, a vizsgált ion független lesz ionpárjától és így dialízis sebessége összhangban fog állni súlyával.

A közeg e függetlenítő hatásának megértéséhez egyedül *Urmánczy* feltevése szolgáltat alapot. Eszerint a neutrális sók befolyásolják a membránpotenciál kialakulását.

Membránpotenciál keletkezhetik az oldat és a membrán sűrűdásakor, azok különböző dielektromos állandója miatt. *Perrin*¹⁶ a víz ionjainak krómklorid membránon való áthaladásakor az oldat és membrán között 0,07 Volt potenciálkülönbséget mért. Hasonló kísérleteket végzett *Ellis*.¹⁷ Ezt a membránpotenciált *Elissafoff*¹⁸ szerint már 0,01 molos neutrális sóoldatok eliminálják.

Létrejöhethet membránpotenciál a membrán által elválasztott különböző töménységű rétegek között fellépő diffúziós potenciál következtében is. *Schmidt*¹⁹ kongósavas kálium és híg káliumhidroxid rendszerben ilyen természetű membránpotenciált mért és ilyen természetű membránpotenciált kell feltételezni az általam vizsgált rendszerekben is.

Ismeretes, hogy a *Nernst*-féle koncentrációs láncok diffúziós potenciálját neutrális sók hozzáadásával csökkenthetjük.²⁰ Ebből indul ki *Abegg* és *Bose*,²¹ amikor az átment ionok számából és azoknak ozmosis munkavégzéséből kiszámítják egy diffúziós rendszer potenciálkülönbségét neutrális só nélkül és annak jelenlétében. Számításaik alapján tömény sóoldatban megszűnik a potenciálkülönbség. A fellépő diffúziós potenciál lassítja a mozgékonyabb és gyorsítja a lassúbb iont, vagyis ekvivalens diffúzióra kényszeríti az ellentétes töltésű ionokat. Ezt a kényszert oldja fel részben vagy teljesen a bevitt semleges só.

Abegg és *Bose* fejtegetései szabad diffúzióra vonatkoznak, azonban átvihetők a *Brintzinger* és munkatársai, valamint a *Márton*, *Urmánczy* és az általam vizsgált rendszerekre is.

A közegethatás lényege, hogy a kismennyiségben jelenlevő ionok-

¹⁶ *J. Perrin*: Journ. Chim. Phys. **2** (1904) 601; **3** (1905) 50.

¹⁷ *R. Ellis*: Z. phys. Chem. **78** (1911) 321.

¹⁸ *G. v. Elissafoff*: Z. phys. Chem. **79** (1912) 385.

¹⁹ *G. Schmidt*: Z. Elektrochem. **39** (1933) 384.

²⁰ *W. Nernst*: Z. phys. Chem. **2** (1888) 617; **4** (1889) 154.

²¹ *R. Abegg* és *E. Bose*: Z. phys. Chem. **30** (1899) 545.

nak nem kell ekvivalens mennyiségben diffundálniok, mint azt a 8. számú táblázat mutatja, mivel a különbséget a közeg ionjai kompenzálják. Az elmondottakat bizonyítják a 9—11. számú táblázatokban összefoglalt kísérletek. (A vizsgált ion koncentrációja minden esetben 0,1 mol volt, u a kation, v az anion mozgékonyását jelöli.)²²

Oldott elektrolit	Vizsgált ion	Ionmozg.		λ	λ
		u	v	vízben	0,3 m NaNO_3 -ban
HCl	H'	349,7	76,3	0,08203	0,1675
	Cl'	"	"	"	0,04856
CuCl_2	Cu^{++}	28	"	0,02690	0,01810
	Cl'	"	"	"	0,04712

8. sz. táblázat.

Oldott elektrolit	Vizsg. ion	Ionmozg.		λ vízben	λ 0,3 m közegben							
		u	v		NaNO ₃	CaCl ₂	KCl	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	NaClO ₄	Na ₂ SO ₄	Ca(NO ₃) ₂
Na ₂ S ₂ O ₃	S ₂ O ₃ ''	50,1	42,5	0,02935	0,02613	0,02084	0,02743	0,02864	0,02610	—	0,02464	0,02148
K ₂ CrO ₄	CrO ₄ ''	73,5	„	0,03525	0,02630	0,02255	0,02835	0,03069	0,02924	—	0,02690	0,02330
NaCl	Cl'	50,1	76,3	0,04392	0,04985	—	—	0,05506	0,04983	0,04940	0,04887	0,04380

9. sz. táblázat.

A 9. számú táblázat szerint a $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ion diffúzióját minden közegsó lassítja, mert tiszta vízben a $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ion felgyorsulva diffundál. Teszi ezt a Na^+ ion nagyobb mozgékonyága miatt. Azonos töménységű neutrális sóoldatokban még nagyobb fokú a CrO_4^{--} ion diffúziójának lassulása, amit a K^+ és CrO_4^{--} ionok mozgékonyága közötti még nagyobb különbség okoz. Nátriumklorid esetén a Cl' ionnál gyorsulást észlelünk az alkalmazott sóoldatokban, mert a Cl' ion mozgékonyága nagyobb a Na^+ ionénál.

Oldott elektrolit	Ionmozg.		$\lambda_{\text{Cl}'}$	$\lambda_{\text{Cl}'}$
	u	v	vízben	0,3 m NaNO_3 -ban
CuCl_2	28	76,3	0,02608	0,04569
CaCl_2	29,7	"	0,03017	0,04400
SrCl_2	"	"	0,03055	0,04602
BaCl_2	31,8	"	0,03095	0,04445
NaCl	50,1	"	0,04392	0,04985
KCl	73,5	"	0,05030	0,05082

10. sz. táblázat.

Oldott tioszulfát	Ionmozg.		$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{--}}$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{--}}$
	u	v	vízben	0,3 m NaNO_3 -ban
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	50,1	42,5	0,02745	0,02458
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	73,7	"	0,03237	0,02470
CaS_2O_3	29,7	"	0,01532	0,01962
MgS_2O_3	26,5	"	0,01417	0,01930

11. sz. táblázat.

A 10. számú táblázat szerint a 0,3 m. nátriumnitrát minden vizsgált kloridnál gyorsítja a Cl' ion diffúzióját. A 11. számú táblázat szerint pedig a gyorsítás vagy lassítás a kation és anion mozgékonyágának viszonyától függ.

²² Landolt—Börnstein—Roth: Phys. chem. Tabellen. 5 Aufl. J. Springer, Berlin 1936. III. Eg. Bd. 2058.

Tapasztalataim szerint a vizsgált ionnal reakcióba nem lépő neutrális sónak általában már 2,0 molos oldatában elérhető az ionok független vándorlása. Csak kloridokból kell 3,0 molos oldatot alkalmazni. Így a 12., 13. és 14. számú táblázatok szerint, ha vonatkozási ionul a 112,12 súlyú $S_2O_3^{''}$ iont használjuk, különböző közegekben helyesen kapjuk meg a $CrO_4^{''}$ ion 116,0 súlyát. (A 13. számú táblázat kísérleteinél 0,3 m. volt a vizsgált ion koncentrációja.)

Közeg ↓	Közeg mol. conc. →	0,00 m	0,3 m	0,6 m	1,0 m	2,0 m
KCl	$\lambda_{S_2O_3^{''}}$	0,02955	0,02933	0,02820	—	0,02920
	$\lambda_{CrO_4^{''}}$	0,3606	0,03583	0,03250	—	0,03126
	$CrO_4^{''}$ ion súlya	75,3	75,1	84,4	—	98,2
$(NH_4)_2SO_4$	$\lambda_{S_2O_3^{''}}$	0,03140	0,03140	0,03080	0,03022	0,02482
	$\lambda_{CrO_4^{''}}$	0,03870	0,03195	0,03022	0,02822	0,02430
	$CrO_4^{''}$ ion súlya	73,8	109	117	129	117
$NaNO_3$	$\lambda_{S_2O_3^{''}}$	0,03140	0,02790	0,02842	0,02722	0,02530
	$\lambda_{CrO_4^{''}}$	0,03870	0,03320	0,03100	0,02942	0,02522
	$CrO_4^{''}$ ion súlya	73,8	79,2	94,1	99,5	113

12. sz. táblázat.

$(NH_4)_2SO_4$ conc.	0,0 m	1,0 m	1,0 m	2,0 m	2,0 m
Vizsg. ion conc.	0,1 m	0,1 m	0,05 m	0,3 m	0,1 m
$\lambda_{S_2O_3^{''}}$	0,02845	0,2568	0,02395	0,02482	0,02080
$\lambda_{CrO_4^{''}}$	0,03416	0,02769	0,02600	0,02430	0,02039
$CrO_4^{''}$ ion súlya	77,8	94,2	95,1	117	118

13. sz. táblázat.

2,0 m közeg	$\lambda_{S_2O_3^{''}}$	$\lambda_{CrO_4^{''}}$	Ion- súly
$(NH_4)_2SO_4$	0,02512	0,02460	118
$NaNO_3$	0,02160	0,02086	116
$MgSO_4$	0,00891	0,00879	115
$Mg(NO_3)_2$	0,01100	0,01080	116
$NaClO_4$	0,02145	0,02095	117
$NaCl$	0,02176	0,02218	108
KCl	0,02832	0,02888	108
$CaCl_2$	0,01222	0,01253	107

14. sz. táblázat.

Amikor fentiek szerint értelmezzük a neutrális sók függetlenítő hatását, a régebbi magyarázatok nemcsak a függetlenítés szempontjából vesztik el jelentőségüket, de egyik-másik újramegvizsgálásra is szorul. Többek között, ha tisztán dehidratáció okozná a változást, úgy nem észlelhetnénk csökkenést a dialízis sebességben. A dialízis sebesség kialakulásában nem lehet nagy szerepe a membrán közegszerinti változásainak sem: mivel 0,3 vagy 2,0 molos nátriumtitrát nátriumklorid esetén gyorsítja a Cl' , de nátriumtioszulfát esetén lassítja a $S_2O_3^{''}$ ion dialízis sebességét, e változásokat nem magyarázhatjuk csupán a membrán pórus nagyságának nátriumnitrát hatására bekövetkezett változásával. Ami Márton magyarázatát illeti, láthatjuk egyrészt, hogy szulfátsó is gyorsíthat, másrészt hogy klorid- vagy nitrátsó is lassíthat. (9. sz. táblázat.)

Brintzinger ezideig nem gondolt a közeg viszkozitásának jelentőségére. Pedig, ha vonatkoztatási eljárással végzett ionsúly meghatáro-

zásnál nem is kell a viszkozitással számolni, de mikor a közegkoncentráció és λ közti összefüggést grafikusán ábrázoljuk, a görbék helyes értelmezésénél tekintettel kell lennünk a közeg viszkozitására is. A közeg viszkozitásának a dialízisállandó értékére gyakorolt hatását illetőleg *Oeholm*,²³ *Herzog*,²⁴ *Walden*,²⁵ *Einstein*,²⁶ *Jander*,²⁷ *Götz*,²⁸ és *Szekeres*²⁹ munkáira hivatkozhatom. A közegkoncentrációval emelkedő viszkozitás miatt hajlik vissza magasabb koncentrációknál az eleinte gyorsulást jelző görbe. Ezért nem gyorsul fel a hidrogén ion dialízisebessége a vízben észlelt érték hatszorosára, a hidroxil ioné a háromszorosára (HCl és NaOH esetén).

Ha meggondoljuk, hogy a kloridok, illetve nitrátok viszkozitása kb. kétszer kisebb, a szulfátokénál, úgy érthetővé válnak *Márton* adatai, melyek szerint a kloridok, nitrátok gyorsítják, míg a szulfátok lassítják a dialízisebességet. A 9. számú táblázat szerint kalciumnitrát kivételesen lassítja a nátriumklorid dialízisebességét. Csakhogy a kalciumnitrátnak nagyobb is a viszkozitása, mint a többi alkalmazott közegé.

Bár az elmondottak egyszerű és világos képet nyújtanak a közeghatás kérdéséről, mégis sok kísérlet szükséges még annak teljes felderítéséhez.

7. Komplexképződés kimutatása.

Az eddig tárgyalt esetekben egy kísérleten belül állandó volt λ értéke. Ha azonban a vizsgált anyag különböző nagyságú részekből áll, úgy a kisebbek nagyobb sebességgel mozogva eleinte gyorsabb, később mindinkább lassúbb lévén a diffúzió, λ elveszti állandó jellegét. Ha ugyanekkor a vizsgált alkatrész és az oldószer között komplexképződésről lehet szó, ez esetben komplexegyensúllyal állunk szemben.

A vizsgált anyag dialízisebessége és a komplexképző oldószer koncentrációja közti összefüggést grafikusán ábrázolva, *Brintzinger* szerint³⁰ a görbe szakadása új komplex kialakulását jelzi. E szakadás koncentrációs területében menete van az állandónak (fenti jelenség), de alacsonyabb vagy magasabb koncentrációkban egységes komplex jelenlétét tételezhetjük fel. Komplexkutatásnál feltehetjük tehát úgy is a kérdést, hogy egy „A” (határozott) koncentrációjú komplexképző oldószerben milyen formában van jelen a kérdéses ion.

Igy jártam el, mikor néhány esetben a Cu^{++} , Ni^{++} és Co^{++} ionok komplexképződését vizsgáltam. Először is meghatároztam ezen ionok súlyát nem komplexképző közegben. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, illetve CrO_4^{--} iont használva vonatkozási ionul, 2,0 molos nátriumnitrát, illetve nátrium-

²³ *L. W. Oeholm*: Z. phys. Chem. **70** (1910) 378.

²⁴ *R. O. Herzog*: Z. Elektrochem. **16** (1910) 1003.

²⁵ *P. Walden*: Z. Elektrochem. **12** (1906) 77.

²⁶ *A. Einstein*: Z. Elektrochem. **14** (1908) 237.

²⁷ *G. Jander és munkatársai*: Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) 68; **144** (1925) 225; **147** (1925) 5; **158** (1926) 331; **162** (1927) 141. Z. angew. Chem. **41** (1928) 201.

²⁸ *J. D. Götz és G. P. Pamfil*: Z. phys. Chem. **109** (1924) 165.

²⁹ *Szekeres H.*: Doktori értekezés. Szeged, 1933.

³⁰ *H. Brintzinger és W. Eckhardt*: Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937) 337.

perklorát oldatban mindhárom ion jó egyezéssel hexaquokomplexnek adódik (15. sz. táblázat).

Közeg	Vizsg. ion	$\lambda_{S_2O_3^{2-}}$	$\lambda_{CrO_4^{2-}}$	λ_x	M_1	M_2	Valószínű formula	M_3
2,0 m NaNO ₃	Cu ²⁺	0,02260	0,02220	0,01850	167	167	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	172
	Ni ²⁺	0,02226	0,02188	0,01810	169	169	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	167
	Co ²⁺	0,02187	0,02150	0,01800	166	166	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	167
2,0 m NaClO ₄	Cu ²⁺	0,02070	0,02022	0,01675	171	171	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	172
	Ni ²⁺	"	"	0,01685	169	169	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	167
	Co ²⁺	"	"	0,01687	169	169	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	167

($\lambda_{S_2O_3^{2-}}$ a $S_2O_3^{2-}$, $\lambda_{CrO_4^{2-}}$ a CrO_4^{2-} ion, λ_x a komplex dialízis sebessége az alkalmazott oldószerben. M_1 a $S_2O_3^{2-}$, M_2 a CrO_4^{2-} ionra vonatkoztatott ionsúlyok. M_3 a feltételezett komplex számított súlya.)

15. sz. táblázat.

Ez az eredmény nem jelent újat,³¹ de eljárásunk helyessége mellett tanuskodik. A Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ sók híg vizes oldataiban nyert szinképet is a koordinációs övben 6 vízmolekulával hidratált ionnak tulajdonítják.³²

A szulfátokomplexek vizsgálatakor, *Brintzinger* és *Osswald*³³ után, oldószerül ammóniumszulfátot használtam. Mivel 2,0 molos ammóniumszulfátban a rézsulfát, nikkelsulfát, kobaltsulfát 0,1 molos koncentrációban nem oldódik, 1,0 mol ammóniumszulfátot használtam. A nikkelsulfát azonban ekkor sem oldódott 0,1 mol koncentrációban és így egy másik mérési sorozatban 1,0 molos nátriumszulfátot alkalmaztam oldószernek.

Vonatkozási ionul $S_2O_3^{2-}$ iont használva, *Brintzinger*rel egyező eredményeket kapok (7. sz. táblázat). Ettől eltérnek azonban a CrO_4^{2-} ionra vonatkoztatott ionsúlyok (16. sz. táblázat).

Közeg	Vizsg. ion	$\lambda_{S_2O_3^{2-}}$	$\lambda_{CrO_4^{2-}}$	λ_x	M_1	M_2
1,0 m (NH ₄) ₂ SO ₄	Cu ²⁺	0,02568	0,02769	0,01213	502	604
	Ni ²⁺	Nem oldódik 0,1 molárisra				
	Co ²⁺	0,02537	0,02732	0,01185	504	616
1,0 m Na ₂ SO ₄	Cu ²⁺	0,02070	0,02135	0,00978	502	553
	Ni ²⁺	0,02023	0,02086	0,00964	494	543
	Co ²⁺	0,02015	0,02078	0,00951	503	554

16. sz. táblázat.

³¹ *H. Brintzinger és Ch. Ratanarat*: Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 113.

³² *Kiss A.*: Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936) 514.

³³ *H. Brintzinger és H. Osswald*: Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935) 21.

A Brintzinger-féle $[\text{Me}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ képlet helyességét (7. sz. táblázat) a színképelemző mérések nem támogatják. A koordinációs öv szerkezetének ilyen nagyfokú változását az elnyelési színképnek is jeleznie kellene.³² Ezzel szemben az említett kationoknál, legalább is a látható színképterületen, 2,0 m. ammóniumszulfát oldatban is az alapszínképet kapjuk.

Minthogy 1,0 mol ammóniumszulfát vagy nátriumszulfát oldatban $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vonatkozási ionnal nem kapjuk helyesen a CrO_4^{2-} ion súlyát (ammóniumszulfátban 13. és 16. sz. táblázat szerint középértékben 95-nek, nátriumszulfátban 16. sz. táblázat szerint 105-nek adódik), nincs biztosítékunk arra nézve, hogy az ionok függetlenül vándoroltak. Ezért a Brintzinger által később feltételezett³⁴ és a színképelemzés adatai szerint is lehetséges $\{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_2\}^{2-}$ képlet is bizonytalan.

Közeg	Vizsg. ion	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	$\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$	λ_x	M_1	M_2	Valószínű formula	M_3
3,0 m NaCl	Cu^{2+}	0,02017	0,02005	0,01708	156	160	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{1+}$	154
	Ni^{2+}	0,02017	0,02005	0,01482	207	212	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$	203
	Co^{2+}	0,01972	0,01960	0,01695	152	155	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{1+}$	149

17. sz. táblázat.

A klorokomplexek vizsgálatánál 3,0 molos nátriumklorid oldatot használtam oldószerül. A 17. sz. táblázatból látható, hogy az alapsúlyhoz viszonyítva a Cu^{2+} és Co^{2+} ionok súlya csökkent, a Ni^{2+} ioné pedig nőtt. Ha a réz és kobalt atomsúlya és 3,0 molos nátriumkloridban mért ionsúlya közti különbséget vízmolekulákban fejezzük ki, 5 vízmolekulából álló vízburkot kapnánk, tehát eggyel kevesebbet, mint amennyi nátriumnitrát vagy nátriumperklorát oldatban körülvesszi ezeket az ionokat. A nikkelnél ez a szám 8. Sokkal valószínűbb azonban, hogy klorokomplexek keletkeztek.

Ezek közül a kupriklorokomplex összetétele 156 ionsúly esetén csakis $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{1+}$ lehet. Igazoláslul megemlítem a következőket:

A Cu^{2+} ion kék színe kloridos közegben sárgászöldbe megy át. Ezt a színváltozást *Doehlemann* és *Fromherz*³⁵ a négyes koordinációs szám szerint kiépülő $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ komplex fellépésének tulajdonítják. *Spacu* és *Murgulescu*³⁶ a kuprikloridnak káliumklorid oldatban felvett elnyelési színképéből egy $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{1+}$ összetételű komplexet számolnak ki.

Súlyból következtetve nikkel ionnál $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ töltés nélküli, továbbá $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^{1+}$ összetételű komplexek lehetségesek. Az utóbbi eddigi ismereteink szerint egyáltalán nem valószínű.

Nikkelklorid esetén *Kiss* és munkatársai megállapították, hogy a Cl^- ion koncentráció növelésével a görbék mindinkább erősödő kétirányú eltolódását a dehidratációval párhuzamosan haladó komplexképződés okozza.³⁷ Mivel új maximumok sem a láthatóban, sem az

³⁴ H. Brintzinger és W. Eckhardt: Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936) 107.

³⁵ E. Doehlemann és H. Fromherz: Z. phys. Chem. **171** (1934) 353.

³⁶ G. Spacu és I. G. Murgulescu: Z. phys. Chem. **170** (1934) 71.

³⁷ Kiss A.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szegediensis **4** (1935) 259.

ultraibolyában nem jelennek meg, a koordinációs szám megváltozása sem valószínű. Elcsúszhat tehát az első kombináció is, úgyhogy valószínűséggel csupán a hatos koordinációs szám szerint felépített töltés nélküli komplex bír.

Kobaltklorid esetén 152 ionsúly szerint csak a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{1+}$ összetétel lehetséges.

A kobaltklorid elnyelési színeképében beálló nagyfokú változásból sorozatosan kiképződő, mindmagasabb klórtartalmú komplexre következtethetünk. A feltevések között nem egyszer találkozunk a négyes koordinációs számú kobalt ionnal, különösen a kék kobaltoldatokban. Ma sincs lezárva az a kérdés, hogy vajon a kobalt ion csak a kék oldatokban vagy egyébként is lehet négyes koordinációs számú. Ebben a kérdésben nyújt támpontot az általam talált kobaltkomplex, amelynek vörös oldatban négyes koordinációs számú Co^{++} a központi ionja.

8. Összefoglalás.

A Kiss és munkatársai által kidolgozott dialízismódszer kisebb módosításokkal ionsúlymérésre is alkalmas.

A neutrális sók azáltal hatnak a dialízissebességre és azáltal függetlenítenek, hogy a koncentrációkülönbségek, továbbá az oldott elektrolit ionjainak különböző mozgékonyasága miatt fellépő diffúziós potenciált megszüntetik. A mozgékonyasági viszonyoknak megfelelően lassítanak vagy gyorsítanak, viszkozitásukkal mindig lassítanak.

A Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} ionok 2,0 m. nátriumnitrátban is, meg nátriumperklorátban is hatos koordinációs szám szerint telített aquokomplexek.

A Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} ionok szulfátókomplexeinek vizsgálatánál *Brintzingerrel* egyező eredményt kaptam, de a kérdés még így sem tekinthető lezártnak.

3,0 m. nátriumklorid oldatban a Cu^{++} ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{1+}$, a Ni^{++} ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, a Co^{++} ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{1+}$ alakban van jelen.

* * *

Dolgozatom a szegedi m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

Köszönöm ezúton is az Intézet igazgatójának, *dr. Kiss Árpád* egyetemi tanár úrnak nagybecsű tanácsait, melyekkel dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

telenül a hatóanyagok koncentrációja és diffúziós állandója szorzatának viszonya adja:

$$l' : (l-l') = (a-x)D_1 : (b-x)D_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

Legyen

$$(a-x) = n(b-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11.$$

A 7. alatti egyenletekből:

$$D_1 : D_2 = k_1 : k_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12.$$

A 10–12. egyenletek szerint:

$$l' : (l-l') = n \cdot k_1 : k_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13.$$

azaz

$$l = (l-l') \frac{n k_1}{k_2} = \frac{l}{\left(\frac{k_2}{n k_1} + 1 \right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14.$$

Helyettesítsük be l' -nek ez értékét a 9. egyenletbe:

$$k_3 = \frac{D_1}{l} \cdot \left(\frac{k_2}{n k_1} + 1 \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 15.$$

A 15. és 7. egyenletből:

$$k_3 = k_1 + \frac{k_2}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 16.$$

A neutralizáció sebességi állandója tehát a 16. egyenlet szerint előre kiszámítható a sav és a lúg dialízis állandójából (k_1 és k_2) és a koncentrációk viszonyából (n).

Ha $a=b$, akkor a reakció folyamán n változatlanul az egységgel egyenlő. Ez esetben a neutralizáció sebességi állandójának értékét k_1 és k_2 összege adja.

$$k_3 = k_1 + k_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17.$$

($a=b$)

Egy kísérleten belül az $a=b$ esetben a k_3 értékek csökkentése vagy emelkedése nem várható.

Ha $a \neq b$ akkor egy kísérlet folyamán is folytonosan változó n értékekkel van dolgunk s ezért változó k_3 értékek adódnak. Ha $a > b$ akkor n értéke a reakció folyamán emelkedik, k_3 értéke csökken. Viszont, ha $a < b$ ez csökkenő n és ezzel növekedő k_3 értékekhez vezet.

A 16. egyenlet érvényes, ha a neutralizációs folyamatnál a tárgyalaton kívül más tényezők nem hatnak közre.

Nem vettük figyelembe a folyamat mechanizmusának leírásánál azt a körülményt, hogy elektrolitoldatok közös határfelületén potenciálkülönbség lép fel,⁵ mit diffúziós potenciál, vagy folyadékpotenciál néven ismerünk. A diffúziós potenciálnak különösen magas értékeivel van dolgunk sav és lúgoldatnak érintkezési felületén. A többi ionoknál jóval magasabb mozgékonyasággal bíró H^+ és OH^- ionok ellentétes irányból diffundálnak a q_1 sík felé, és annak környezetében a diffúziós potenciál által definiált mértékű vonzó hatást gyakorolnak

⁵ Kiss Á. és Urmánczy A.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 43.

egymásra. Ezáltal diffúziósebességük meggyorsul, diffúziós állandójuk a D_1 és D_2 értékeknél magasabb értékűvé lesz a q_1 sík környezetében. E hatás úgy jelentkezik, hogy a kísérleti adatokból, a 8. egyenlet szerint számolt k_3 értékek magasabbaknak adódnak a 16. egyenletből számítható k_3 értékeknél.

Ugyanily irányú eltérést okozhat az a körülmény is, hogy a q_1 reakciósík környezetének hőmérséklete a felszabaduló neutralizációs hőtől magasabb. Híg oldatoknál azonban ez a hatás elhanyagolható.

Végül a reakciótermék zavaró hatásáról kell szólnom. Kiss és munkatársai⁶ kísérleteiből kitűnik, hogy a kloridok és nitrátok már alacsony (0.1–0.5 mol) koncentrációban is erősen gyorsítják a sósav és a nátronlúg dialízisének sebességét. Ha a membrán 0.1 mol HCl és 0.1 mol NaOH oldatot választ el, akkor a q_1 neutralizációsík környezetében a keletkező NaCl koncentrációja a reakció megindítása után csakhamar 0.1 mol nagyságrendig emelkedik. Ily töménységű nátriumklorid már el nem hanyagolható mértékben növeli a folyamat sebességét. A reakciótermék hatása, melyet a fenti levezetésben figyelembe nem vettem, ugyanoly irányú eltérést okoz tehát, mint a diffúziós potenciál. Mindkettő gyorsabbá teszi a folyamatot. A későbbiekben e kérdésre még visszatérek.

Az elmélet kísérleti igazolása $a = b$ esetben.

Márton⁷ sósav és nátronlúg-oldat között, pergamentpapír-membránon keresztül lejátszódó neutralizáció sebességét mérte 25 C°-on. A hatóanyagokat 0.1–0.6 mol koncentrációban alkalmazta. A keverő fordulatszám a méréseinél azonos értékű, percnként 170. Dolgozatának 10., valamint 13–18. sz. táblázatai alkalmasak az előbbi fejezetekben elmondottak ellenőrzésére.

Márton 0.2–0.6 mol sósav-oldat dialízisállandóját az 1. egyenlet szerint számolva $k_1 = 0.015$ értékhez jutott. Ugyanily értékűnek kapta a nátriumhidroxid dialízissebességi állandóját is, $k_2 = 0.015$.

0.15 mol HCl /membrán/ 0.15 mol NaOH rendszerrel végzett mérésének adatait az 1. sz. táblázatban tüntettem fel. Adataiból a 8. egyenlet szerint kiszámítottam k_3 értékeit. (1. táblázat, harmadik oszlop.)

1. sz. táblázat.

$a = b = 0.15$ mol.

t	x	k_3
0	0.0000	—
15	169	0.0340
55	392	392
93	658	408
115	798	408
<hr/>		
k. é.: 0.039		

Amint a 16. sz. egyenlet tárgyalásánál láttuk, k_3 értéke egy kísérlet folyamán állandó, ha a hatóanyagok koncentrációja azonos. Az 1. sz. táblázat adatai ily kísérletre vonatkoznak, és k_3 a kísérleti hibahatárok között valóban állandó marad a reakció folyamán. Értéke $k_3 = 0.039$. Viszont a 17. egyenlet érvényessége esetén $k_3 = k_1 + k_2 = 0.030$ értéket várnánk. A kísérletileg talált k_3 tehát 30 %-al magasabb a 17. egyenlet alapján számítottnál.

Amint a 16. sz. egyenlet tárgyalásánál láttuk, k_3 értéke egy kísérlet folyamán állandó, ha a hatóanyagok koncentrációja azonos. Az 1. sz. táblázat adatai ily kísérletre vonatkoznak, és k_3 a kísérleti hibahatárok között valóban állandó marad a reakció folyamán. Értéke $k_3 = 0.039$. Viszont a 17. egyenlet érvényessége esetén $k_3 = k_1 + k_2 = 0.030$ értéket várnánk. A kísérletileg talált k_3 tehát 30 %-al magasabb a 17. egyenlet alapján számítottnál.

⁶ Kiss Á. és Urmánczy A.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 45. Márton L.: Bölcsészdoktori értekezés. Szeged. (1934) 14. Urmánczy A.: Acta chim. min. phys. Szeged. 4 (1935) 239.

⁷ Márton L.: Bölcsészdoktori értekezés. Szeged. 1934.

Az előbbi fejezetben rámutattam arra, hogy a kísérletileg meghatározott k_3 érték a 17. egyenlet szerint számítottnál magasabbnak kell adódjék a keletkező só, valamint a fellépő diffúziós potenciál miatt.

A sav és a lúgoldat közös határfelületén fellépő magas diffúziós-potenciálnak gyorsító hatása a keletkező só gyorsító hatását jóval felülmúlja. E megállapításomat módomban van kísérleti adatokkal igazolni. — Kiss és Urmánczy⁸ vizsgálták a

3 mol KCl + 0.1 mol HCl /membrán/ 3 mol KCl 18.

3 mol KCl + 0.1 mol NaOH /membrán/ 3 mol KCl 19.

3 mol KCl + 0.1 mol HCl /membrán/ 3 mol KCl + 0.1 mol NaOH 20.

rendszerekben lefolyó változás sebességét 25 C°-on. Méréseikhez krómcserszésű borjubél membránt alkalmaztak. Mind a három esetben egy-egy kísérleten belül állandó k értékekhez jutottak.

A 18. alatti folyamat állandója $k_1 = 0.0597$,

a 19. " " " $k_2 = 0.0430$,

a 20. " " " $k_3 = 0.1410$.

A 17. egyenlet szerint azt várnánk, hogy a 20. alatti folyamatnál a kísérletileg mérhető sebességi állandó $k_3 = k_1 + k_2 = 0.1027$. Ezzel szemben az 0.1410-nek adódik, tehát 37 %-kal magasabbnak. Azt kell eldöntenünk, hogy ezt a reakciótermékként keletkező só, vagy a diffúziós potenciál fellépte okozza-e. — A q_1 síkban a nátriumklorid koncentráció 0.1 mol nagyságrendet érhet el a reakció folyamán. Ennek lényeges hatása nem lehet a folyamatra a 20. alatti rendszerben, hol a közeg sókoncentrációja amúgy is magas, 3.0 mol. Kiss és munkatársa nagyszámú mérést végeztek különböző sókoncentrációjú közegekben és kísérleteik minden esetben azt igazolták, hogy a közeg sókoncentrációjának 2 mol fölé emelésével a folyamat sebessége csökken. Ebből viszont az következik, hogy a 20. alatti rendszerben, ha van is csekély hatása a keletkező sónak a folyamat sebességére, az csak lassító hatás lehet. — Nyilvánvaló tehát, hogy a 20. alatti rendszerben a diffúziós potenciál fellépte okozza azt, hogy a folyamat 37 %-kal gyorsabb lefolyású, mint azt a 16. ill. 17. egyenlet alapján várnánk.

Kísérletek alapján igazoltam tehát, hogy a sav és lúgoldat közös határfelületén fellépő diffúziós potenciál erősen befolyásolja a membránon át lejátszódó neutralizációs folyamat sebességét. E megállapításból önként következik, hogy a tárgyalt rendszerek vizsgálata az elektrokémiában nagy fontossággal bíró diffúziós potenciál sokat vitatott problémájának⁹ kísérleti kutatását teszi lehetővé. Az ily irányú kísérletek remélhetőleg mielőbb megindulhatnak.

Az elmélet kísérleti igazolása $a \neq b$ esetben.

A 2—7. sz. táblázatban Márton azon kísérleteinek adatait közlöm, melyeknél a sósav és a nátronlúgoldat koncentrációja különböző.

⁸ Kiss Á. és Urmánczy A.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 40.

⁹ Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XLI. évf. (1935) 19.

A táblázatok harmadik oszlopában a savtiter változás alapján a 8. egyenlet szerint számított sebességi-állandó értékek találhatók. Dolgozatom második fejezetében a 16. egyenlet tárgyalásánál megállapítottuk, hogy oly rendszereknél, hol $a > b$ k_3 értékeinek csökkenni kell egy-egy kísérlet folyamán. A 2—4. sz. táblázatok k_3 értékei bizonyítják megállapításom helyességét. Az 5—7. sz. táblázatokban között kísérleteknél viszont $a < b$. Ily rendszerekben az elmélet szerint a 8. egyenlet alapján számított k_3 értékeknek egy kísérlet folyamán emelkedniök kell. Az 5—7. sz. táblázatok adatai teljes mértékben igazolják az elmélet helyességét.

Nézzük, mi a helyzet e rendszereknél a kísérletileg talált (8. sz. egyenlet) és az elméletileg várható (16. sz. egyenlet) k_3 értékek tekintetében.

Mint láttuk, úgy az elmélet, mint a kísérleti adatok szerint is, a reakció folyamán változó k_3 értékekhez jutunk. Éppen ezért a folyamat kezdeti sebességét tárgyaljuk. A 8. sz. összefoglaló táblázatban (negyedik oszlop) az 1—7. sz. táblázatokban közölt kísérletekhez tartozó állandóknak $t=0$ időre extrapolált értékét tüntettem fel. A 8. sz. táblázat ötödik oszlopában a 16. egyenlet szerint számított k_3 értékek találhatók.

2. sz. táblázat.

a = 0·6, b = 0·1 mol.

t	x	k_3
0	0·0000	—
7	158	0·0275
12	275	263
17	388	230
22	514	229

3. sz. táblázat.

a = 0·4, b = 0·1 mol.

t	x	k_3
0	0·0000	—
15	211	0·0259
25	349	241
35	489	226
46	654	221

4. sz. táblázat.

a = 0·2, b = 0·1 mol.

t	x	k_3
0	0·0000	—
29	222	0·0292
49	378	298
69	533	295
90	691	275

5. sz. táblázat.

a = 0·1, b = 0·2 mol.

t	x	k_3
0	0·0000	—
27	196	0·0580
55	411	715
75	553	791
95	692	935

6. sz. táblázat.

a = 0·1, b = 0·4 mol.

t	x	k_3
0	0·0000	—
21	272	0·108
37	476	133
53	665	159
69	864	267

7. sz. táblázat.

a = 0·1, b = 0·6 mol.

t	x	k_3
0	0·0000	—
7	144	0·160
12	275	183
17	365	181
22	476	197

8. sz. táblázat.

a	b	$1/n = b/a$	talált k_3	számított k_3	$\Delta \%$
0·6	0·1	0·167	0·028	0·018	+ 55
0·4	0·1	0·25	0·027	0·019	+ 42
0·2	0·1	0·5	0·028	0·023	+ 22
0·15	0·15	1·0	0·039	0·030	+ 30
0·1	0·2	2·0	0·050	0·045	+ 11
0·1	0·4	4·0	0·100	0·075	+ 33
0·1	0·6	6·0	0·150	0·105	+ 43

Mint azt már az előbbieken láttuk, a 16. egyenlet szerint számított k_3 értékek a várható minimális sebességiállandó értékét adják. Az ismertett elmélet szerint a kísérleti úton talált k_3 értékek a sókoncentráció növekedése, de elsősorban a diffúzióspotenciál fellépte miatt magasabbak kell hogy legyenek. E megállapítást a 8. sz. táblázat adatai teljes mértékben igazolják. A kísérletileg talált k_3 értékek 11–55 %-kal magasabbak, mint a 16. egyenletből számítottak.

Über den Mechanismus der Dialyse.

Es wird der Mechanismus von chemischen Umsetzungen besprochen, bei denen die Lösungen der Reaktionskomponenten durch eine Membran getrennt sind. Zur Klärung der Vorgänge wird eine Theorie entwickelt, daraus Gesetzmäßigkeiten abgeleitet und diese mit Versuchsergebnissen bestätigt.

Die Geschwindigkeit von, in solchen Systemen verlaufenden, Neutralisationsreaktionen wird vom Diffusionspotential stark beschleunigt und somit ergibt sich eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung des Diffusionspotentials.

A. Urmánczy.

Dohányminősítés a kémiai összetétel alapján.* (II.)

Gärtner Károly-tól.

Érk. 1939. II. 15.

E kérdéssel foglalkozó első közleményemben¹ a magyar királyi Dohányjövedék által forgalomba hozott egyes gyártmányfajták — tehát dohánykeverékek — kémiai összetételét ismertettem és minősítettem az ú. n. „Minősítési szám” és „Schmuck-szám” alapján.

A dohánykeverékeket különféle fajtájú dohányokból állítják össze. Ezek a dohányok nemcsak külsőleg különböznek egymástól (szín, nagyság, levélalak, bordázat stb.), hanem közöttük szövettani, sőt igen nagy mérvű összetételbeli különbségek is vannak. Bár, miként a későbbiekben láthatjuk, ugyanazon fajta dohányok kémiai összetételében is nagy eltérések állapíthatók meg, sőt ugyanazon helyről származó különféle évjáratok is mutatnak eltéréseket, ezek az eltérések — bármekkoraak legyenek is — a fajta jellegét nem változtatják meg.

Az egyes dohányfajták minőségi elbírálásánál a gyakorlati szakemberek a szivásnál tett észrevételek alapján megállapítják a dohányfajtára jellemző tulajdonságokat, mint pl. enyhesség, illatosság, erősség, kesernyesség, csipősség, üresség stb.; az ugyanazon fajtán belül való összetételváltozás a dohányfajta tulajdonságaiban csak fokozati különbségeket okoz. Így pl. egy illatosnak minősített dohányfaj egyes évjáratái között, azonos termelési és kezelési módszereket feltételezve, csak a füstben megállapítható illat nagyobb vagy kisebb mérvében lehet különbség.

* Közlemény a m. kir. Dohányjövedék központi vegyészeti laboratóriumából. Szerző előadta a Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 303. ülésén 1939. évi február hó 28-án.

¹ Magyar Chemiai Folyóirat 44. 47. old. (1938).

A gyakorlati szakember által megállapított jellemző tulajdonságok természetesen a dohány égésekor keletkezett vegyületek összehatásából adódnak. Az egyes dohányfajták értékelésére tehát mind az alkotó vegyületek minősége, mind pedig mennyisége döntő fontosságú. Nem elég azonban, ha ismerjük az egyes dohányfélésegek nitrogén, szénhidrát, gyanta vagy szerves sav stb. tartalmát. Tudnunk kell azt is, hogy a dohány egyes alkotórészei mennyire és milyen (javító vagy rontó) értelemben befolyásolják a dohányfüst jellemző, a gyakorlati, azaz szívási minősítés szempontjából nézett tulajdonságait. Annak megismerése is fontos, hogy ezen alkotórészeknek a dohányban egyidejű kisebb vagy nagyobb mértékű jelenléte milyen irányú és mekkora eltolódást okoz a füst jellemző tulajdonságaiban. Végül, mivel a füst minőségét elbíráló érzékeinkkel tulajdonképpen ennek jellemző sajátosságait nem külön-külön, hanem egyszerre érzékeljük, arra is figyelemmel kell lennünk, hogy a jellemző tulajdonságok milyen viszonyban állanak egymással, miképpen egészítik ki vagy egyenlítik ki egymást.

Mindezek ismerete azonban csak akkor nyújt lehetőséget a gyakorlatilag is értékesíthető kémiai minősítésre, ha számokban is kifejezhető összefüggéseket, mondjuk minősítési tényezőket találunk.

Végző célunk a tényezőkből olyan egyetlen, a megvizsgált dohány minőségét kifejező számot levezetni, mely megfelel vagy legalább is megközelítőleg megfelel a gyakorlati minősítés által megállapított minőségi foknak.

Jelen munkámban a Magyarországon termelt dohányfajták legfontosabbjainak minősítésével foglalkozom, valamint annak megállapításával, hogy ugyanazon talajon termesztett, ugyanazon dohányfajta egyes évjáratái között milyen összetételbeli eltolódások léphetnek fel. Ezért minden egyes dohányfajtából megvizsgáltam négy egymásután következő évjáratot (1933—1936). A megvizsgált minták egyes évjáratái ugyanazon termelőtől származó átlagminták, tehát feltehető, hogy úgy a termelési módszer, mint a kikészítési eljárás azonos volt.

A vizsgálatok a magyar dohányok kémiai összetételére, az egyes évjáratok közti különbségek szélső értékének megállapítására és végül azon tényezők meghatározására irányultak, hogy így a dohányok kémiai összetételük alapján legyenek minősíthetők. Mindezek a gyakorlati szakembereknek a dohánykeverékek előállításához segítséget nyújthatnak.

A megvizsgált magyar dohányok az ú. n. Debreceni, Szegedi, Tiszaí, Szuloki és Kerti dohányok; közülük az első négy az ú. n. „nagylevelű” dohányok csoportjába tartozik, míg a Kerti már külsőleg is — levélnagyság, levélfinomság, erezet — eltérő az előbbi csoporttól, a „könnyű” dohányokhoz sorolható.

Ami a megvizsgált magyar dohányok füst-reakcióját illeti, ezek mint általában az összes magyar dohányfélésegek, a lúgos kémhatású dohányok körébe tartoznak, mert lúgos kémhatású füstöt szolgáltatnak. A savanyú és lúgos kémhatású dohányok pontos megkülönböztetésére *Wenusch* néhány olyan kémiai reakciót állapított meg, amelyek minden esetben megbízható és pontos képet nyújtanak.

Wenusch² szerint ugyanis difenilaminkénsavval a lúgos dohányok vizes oldata kékszíneződést ad, míg savanyú dohányoknál színeződés nem áll elő. Alkoholos kálilúggal a savanyú dohányok vizes oldata sárga csapadékot ad, míg a lúgos dohányoké nem. Jellegzetes redukciós jelenség mutatkozik a savanyú kémhatású dohányoknak ferrikloriddal, merkurinitráttal, ezüstnitráttal és aranynitráttal való reakciójánál is.

Az előbb említett reakciók az összes magyar dohányoknál lúgos kémhatást mutatnak.

A vizsgálatnál az eddig meghatározottakon, mint nikotin, ammónia, fehérje, összes nitrogén, redukáló képesség invertálás előtt és után, monosaccharid, disaccharid, polifenol, gyanta és hamun kívül meghatároztuk a nem illó szerves savak közül az oxál-, citrom- és almasavat, a rezén gyantákat, a füst ammóniatartalmát és a dohányok pH értékét.

A vizsgálati módszereknél az általánosan használt módszereket követtem. Ezeket az említett értekezésben már ismertettem.³ Eltérés csupán a redukálóképesség és cukortartalom meghatározásánál volt. Most ugyanis a vizes oldatot a Brückner javasolta készülékben⁴ állítottuk elő és az így nyert oldatból végeztük a vizsgálatot Pyriki módosított eljárása szerint.

A füst ammóniatartalmának meghatározását a következőképen végeztem: 30 cm hosszú és a végén 8 mm.-re kihúzott kálcsőben elhelyezett csónakban égettem el a dohányt 30 l/óra sebességű levegő-áramban. A keletkezett füstöt három üvegszűrős mosópalackon vezettem át, amelyek egyenként 10 cm³ n/10 kénsavat és 15 cm³ vizet tartalmaztak. A meghatározásnál mindig azonos mennyiségű finoman porított anyagot (0,7 g) égettem el és vigyáztam az áramlási sebesség pontos betartására, hogy a kapott értékek közvetlenül összehasonlíthatók legyenek. Az égetés után a mosópalackok tartalmát 500 cm³ ürtartalmú gömblobikba mostam, 150 cm³-re kiegészítettem s a továbbiakban Longi eljárása szerint meghatároztam az ammónia tartalmát.

A nem illó szerves savak meghatározásánál az éteres kivonat előállításához a Brückner-féle készüléket⁵ használtam és az így kapott kivonatból előállított vizes oldatból az oxálsavat kalciumkloriddal,⁶ a citromsavat pedig a pentabromacetonos eljárás⁷ szerint határoztam meg. Az almasav⁸ mennyiségét számítás útján olyképen határoztam meg, hogy a n/10 Ba(OH)₂-al fenolftalein indikátor alkalmazásával meghatározott összes sav mennyiségéből levontam az oxál- és citromsav mennyiségét. Tekintve azonban, hogy más savak is vannak jelen, az almasavra kapott értékek általában magasak. A pH érték meghatározása ugyancsak Brückner módszere szerint történt.⁹

² Fachliche Mitteilungen der Öster. Tabakregie 1932, 3. füzet 6—90.

³ loc. cit.

⁴ Brückner: Die Biochemie des Tabaks 1936, 337. o.

⁵ " " " " " " 390. o.

⁶ " " " " " " 389. o.

⁷ " " " " " " 391. o.

⁸ " " " " " " 393. o.

⁹ " " " " " " 396. o.

Végül meghatároztam a dohányfüst illatát nagy mértékben befolyásoló rezén gyantákat¹⁰ is.

Az alábbiakban közölt táblázatok a Debreceni, Szegedi, Szuloki, Tiszai és Kerti dohányok vizsgálati adatait tartalmazzák, évjáratonként külön-külön és a négy évjárat adataiból számított középértéket. A vizsgálatok nedvességtől mentes dohányokra vonatkoznak.

A dohányok összehasonlítása céljából, illetőleg hogy megállapíthassuk, hogy a négyféle „nagylevelű” dohány közül minőség szempontjából melyik helyezhető az első, második stb. helyre, továbbá, hogy a Kerti dohány mennyivel jobb minőségű, mint a nagylevelűek, valamint hogy az egyes évjáratok között ugyanazon fajtánál milyen minőségű különbségek mutatkoznak, amint említettem, nem elegendő az egyes alkatrészek mennyiségének ismerete. Ismernünk kell a kémiai elemzésből összeállítható azon tényezőket, amelyekkel a dohányok, illetőleg füstjük minősíthető.

Előző közleményemben a dohánykeverékek minősítésére csak az ú. n. Schmuck-féle tényezőt és az ú. n. minősítési számot alkalmaztam. Előbbi a cukor és fehérje viszonyyszáma, utóbbi a minőséget javító alkatrészek összegének és a minőséget rontó alkatrészek összegének 100-zal szorzott viszonyyszáma. Már ezen két tényező is eléggé tájékoztató képet nyújtott az összehasonlított keverékek minőségére vonatkozólag, bár adatok hiányában a nem illó szerves savakat és a keverékek pH értékét nem vettem számításba.

I. táblázat.

Budapesti körzetbeli „Debreceni” dohány.

Alkatrészek	Termelési év				Középérték
	1933	1934	1935	1936	
Nikotin	1'65	1'86	2'01	2'01	1'88
Ammónia	0'64	0'82	0'72	0'72	0'73
Fehérjenitrogén	1'91	2'17	1'30	1'48	1'71
Fehérje	11'94	13'56	8'13	9'25	10'71
Összes nitrogén	2'71	3'71	2'78	3'17	3'09
Összes redukáló anyag inverzió nélkül	1'00	0'61	1'46	1'46	1'13
Összes redukáló anyag inverzióval	1'23	1'00	1'50	1'62	1'34
Monosaccharid	0'13	0'25	0'13	0'08	0'15
Disaccharid	0'32	0'13	0'19	0'17	0'20
Összes cukor	0'45	0'38	0'32	0'25	0'35
Polifenol	1'10	0'75	1'37	1'54	1'19
Rezén-gyanta	2'36	3'16	3'07	4'44	3'26
Oxálsav	2'93	2'65	1'17	2'74	2'37
Citromsav	2'45	2'76	3'65	2'08	2'98
Almasav	6'85	6'11	9'62	7'51	7'52
Hamu	29'45	26'84	26'64	23'47	26'60
pH érték	6'08	6'24	5'96	6'44	6'12
Füst-ammónia	1'84	2'61	1'73	1'76	1'98

¹⁰ Schmuck : Chemie des Tabaks und des Rohtabaks. Krasnodar, 1930.

II. táblázat.

Battonyai körzetben termelt „Szegedi” dohány.

Alkatrészek	Termelési év				Középérték
	1933	1934	1935	1936	
Nikotin	3·17	2·54	3·14	2·43	2·82
Ammónia	0·46	0·55	0·50	0·40	0·48
Fehérjenitrogén	0·95	1·54	1·51	1·02	1·20
Fehérje	5·94	9·62	8·19	6·38	7·54
Összes nitrogén	2·08	2·76	2·62	1·96	2·34
Összes redukáló anyag inverzió nélkül	0·58	0·45	0·58	0·70	0·58
Összes redukáló anyag inverzióval	0·65	1·16	1·18	1·17	1·04
Monosaccharid	0·05	—	—	—	—
Disaccharid	0·01	—	—	—	—
Összes cukor	0·06	—	—	—	—
Polifenol	0·60	1·16	1·18	1·17	1·04
Rezén-gyanta	3·41	4·52	3·98	6·21	4·53
Oxálsav	1·42	0·66	0·51	1·41	1·00
Citromsav	4·51	6·42	5·60	5·48	5·50
Almasav	11·20	9·16	10·54	8·20	9·78
Hamu	31·70	23·82	27·40	32·12	28·76
pH érték	5·77	6·07	5·98	6·15	5·99
Füst ammónia	0·99	1·52	1·47	1·56	1·38

III. táblázat.

Nagyatádi körzetben termelt „Szuloki” dohány.

Alkatrészek	Termelési év				Középérték
	1933	1934	1935	1936	
Nikotin	1·86	1·04	2·36	2·10	1·84
Ammónia	0·50	0·24	0·84	0·48	0·51
Fehérjenitrogén	1·38	1·32	2·36	2·10	1·79
Fehérje	8·63	8·25	14·75	13·13	11·19
Összes nitrogén	2·38	1·68	4·09	2·31	2·62
Összes redukáló anyag inverzió nélkül	0·95	0·82	0·25	1·58	0·90
Összes redukáló anyag inverzióval	2·49	2·74	1·31	3·09	2·41
Monosaccharid	0·25	0·10	0·06	0·38	0·20
Disaccharid	0·70	0·48	0·25	0·57	0·50
Összes cukor	0·95	0·58	0·31	0·95	0·70
Polifenol	2·24	2·64	1·25	2·71	2·21
Rezén-gyanta	4·72	4·19	2·07	8·16	4·78
Oxálsav	1·59	1·50	1·40	1·53	1·50
Citromsav	1·26	1·79	5·03	1·40	2·37
Almasav	5·42	4·90	7·60	4·60	5·63
Hamu	30·55	32·23	28·33	23·77	28·72
pH érték	5·98	6·57	6·34	6·05	6·23
Füst ammónia	1·35	1·05	2·09	1·30	1·45

IV. táblázat.
Miskolci körzetben termelt „Tiszai“ dohány.

Alkatrészek	Termelési év				Középérték
	1933	1934	1935	1936	
Nikotin	2·51	3·07	2·59	2·39	2·64
Ammónia	0·79	0·93	0·83	0·77	0·83
Fehérjenitrogén	2·33	2·05	2·07	1·86	2·08
Fehérje	14·56	12·81	12·94	11·63	12·98
Összesnitrogén	4·11	3·88	3·76	3·59	3·83
Összes redukáló anyag inverzió nélkül	0·25	0·25	0·94	0·32	0·44
Összes redukáló anyag inverzióval	0·51	1·02	1·16	1·18	0·97
Monosaccharid	0·08	0·04	0·25	0·03	0·10
Disaccharid	0·01	0·21	0·01	0·55	0·19
Összes cukor	0·09	0·25	0·26	0·58	0·29
Polifenol	0·43	0·98	0·91	1·15	0·87
Rezén-gyanta	3·50	4·61	3·20	4·10	3·85
Oxálsav	3·28	3·40	3·33	3·45	3·36
Citromsav	4·35	2·95	4·25	3·35	3·72
Almasav	3·88	3·88	3·79	4·09	3·91
Hamu	24·90	25·34	28·61	28·57	26·85
pH érték	5·84	6·20	5·90	5·90	5·96
Füst ammónia	2·31	2·41	2·42	2·03	2·29

V. táblázat.
Faddi körzetben termelt „Középfinom Kerti“ dohány.

Alkatrészek	Termelési év				Középérték
	1933	1934	1935	1936	
Nikotin	1·73	1·12	1·10	1·25	1·30
Ammónia	0·45	0·32	0·37	0·30	0·36
Fehérjenitrogén	1·25	1·19	1·29	1·36	1·27
Fehérje	7·81	7·44	8·06	8·50	7·95
Összes nitrogén	1·86	1·51	2·28	2·02	1·92
Összes redukáló anyag inverzió nélkül	2·06	2·49	1·58	2·49	2·15
Összes redukáló anyag inverzióval	3·15	3·36	3·47	4·52	3·62
Monosaccharid	0·37	0·51	0·45	0·58	0·48
Disaccharid	1·07	0·67	1·19	0·42	0·84
Összes cukor	1·44	1·18	1·64	1·00	1·32
Polifenol	2·78	2·85	3·02	3·94	3·17
Rezén-gyanta	6·96	5·30	5·37	7·72	6·83
Oxálsav	0·68	1·19	1·46	1·26	1·15
Citromsav	2·04	2·21	2·35	1·78	2·09
Almasav	12·80	7·97	8·24	7·37	9·09
Hamu	21·14	21·03	27·96	21·52	22·91
pH érték	6·01	6·16	6·25	6·18	6·15
Füst ammónia	1·36	1·09	1·17	1·26	1·22

Fontosabb minősítésnél azonban a dohányok mindazon jellemzőit külön-külön kell megállapítanunk, amelyek a dohányfüst ízének és hatásának kialakulásában résztvesznek. Így meg kell határoznunk a dohányfüst erősségét, enyhességét, illetőleg ennek ellentétét: csípősségét és zamatát létrehozó tényezőket, vagyis azon tulajdonságokat létrehozó tényezőket, melyek alapján a dohányokat a szívási kísérleteknél minősítjük.

Hogyan értelmezendők ezen tényezők a gyakorlatban?

Erősnek nevezzük a gyakorlatban a dohányt, ha füstje beszívva nyomasztó érzést okoz, később pedig azokat a fiziológiai hatásokat is, mint rosszsullét, remegés, sápadtság, amelyek egyébként a túlzásba vitt dohányzás következményei szoktak lenni.

A dohányok erősségét annak nitrogéntartalmú vegyületei, tehát nikotin, fehérje és lebontási termékei, befolyásolják. Az erősséget számmal szokás kifejezni, éspedig úgy, hogy a nikotin, fehérjenitrogén és összesnitrogén százalékok összegét vesszük. Ugyanis már régen ismeretes a gyakorlatból, hogy a dohányok erősségét nemcsak a magas nikotintartalom idézi elő, hanem igen gyakran a nikotinban szegény, de különben nitrogéntartalomban dús dohányok füstjét is erősnek érezzük szívás közben.

Az erősség minőséget rontó tényező.

Enyhének (ellentéte a csípős) nevezzük a gyakorlatban azt a dohányt, amelynek füstje nem kapar, nem csíp. Enyhéségen itt a füstöt enyhévé tevő és csípőssé tevő alkatrészek viszonyát értjük. A füstöt az oldható szénhidrátok enyhévé, ásványi anyagai (hamu) csípőssé teszik és így az enyheségi tényező:

$$\frac{\text{oldható szénhidrát}}{\text{hamu}} \times 100$$

képlettel fejezhető ki.*

A szénhidrátoknak dohányjavító hatására már több ízben rámutattam, közöltem már azt is, hogy a cukortartalmú anyagok az égésnél savanyú kémhatású termékeket szolgáltatnak, amelyek a füstöt enyhévé teszik. Hatásuk abban áll, hogy a füst nitrogéntartalmú vegyületeit közömbösítik. A cukortartalmú anyagok e hatásán alapszik egyes dohányfajoknak — főleg lúgos kémhatásúaknak — cukorral való kezelése. Különösen az angol és amerikai pipadohányok és szivarok között találunk ilyen módon kezelteteket.

A dohány enyhesége, illetve enyheségi tényezője nemcsak a dohányfajtákra jellemző, hanem a dohányfajtán belül való minősítésnél, osztályozásnál is eredményesen felhasználható, éspedig mint minőséget javító tényező. Az enyheségi tényező csökkenő minőséggel szabályszerűen csökken. Előfordul különösen török dohányoknál az enyhesség túlságos megnövekedése, amely igen könnyen minőséget rontó hatást válthat ki. Túl magas cukortartalom és alacsony hamutartalom — tehát nagymérvű enyhesség — miatt a dohány füstje ugyanolyan csípős, sőt élvezhetetlen lehet, mint ahogy az a túl magas hamutartalom és alacsony cukortartalom esetén bekövetkezhet. Látható

* A 100-zal való szorzás csak könnyebb áttekinthetőség kedvéért történik.

tehát, hogy a szénhidrátok és ásványi (hamu) alkatrészek viszonya, vagyis a dohány enyhésege, csak bizonyos határok között áll egyenes arányban a dohány minőségével, míg ezeken kívül fordított az arány.

Zamatosnak nevezzük a gyakorlatban azt a dohányt, amelynek füstje kellemes ízű és illatú.

Az egyes dohányok illata (aromája) azon különféle aromás vegyületek összehatásától függ, amelyekből a dohányfüst íze és szaga kellemes és élvezetes. Ezen vegyületek sorába tartoznak bizonyos gyantaféleségek, amelyek legfontosabbja a rezén.

Egyes kutatóknak sikerült a polifenolok vizsgálatánál olyan lebontási termékeket kimutatni, amelyek jellegzetes, kellemes illatukkal feltétlenül befolyásolják a füst illatát. Így pl. *Koenig* és munkatársai a chlorogént és chinasavat, *Rieser*¹¹ egy eddig közelebbről még meg nem határozott illatos terméket mutatott ki a török dohányok polifenol tartalmának vizsgálatánál. Tekintve, hogy ezek a polifenolok csoportjába tartozó és igen illatos lebontási terméket adó anyagok a füst illatának kialakulásában feltétlenül résztvesznek, az illatosság számbeli kifejezésénél a rezénen kívül a polifenolokat is számításba kell vennünk. A zamat számbeli kifejezésére tehát a rezén + polifenol % összeget fogadhatjuk el. A zamat minőségét javító tényező.

Megállapításaim szerint az eddig ismertett minőségi tényezők segítségével olyan adatok birtokába juthatunk, amelyekből az egyes dohányok minőségére a gyakorlati szívási kísérletekkel megegyező minősítési vélemény állapítható meg.

A dohánygyártmányok minősítéséről szóló dolgozatomban bevezettem a minősítési szám fogalmát és iparkodtam ezzel az egyes dohánykeverékek minőségére következtetni. Megállapításom szerint a minősítési szám alapján felállított sorrend általában követi a gyártási szakemberektől megállapított minőségi sorrendet. Az itt ismertett újabb kutatások alapján a kémiai vizsgálatokat iparkodtam oly széles mederben végezni, hogy lehetőleg az összes minőséget javító és rontó alkatrészek figyelembe vételével a minősítési szám még megbízhatóbb legyen. Így a minősítési szám a következő képlettel fejezhető ki:

$$\frac{\text{oldható szénhidrát \% + polifenol \% + rezén \% +} \\ \text{nikotin \% + fehérje N \% + összes N \% + hamu \% +} \\ \text{+ citromsav \% + pH érték} \\ \text{+ oxálsav \%}}{\quad} \times 100$$

Tulajdonképpen helyesebb ezt a minősítési számot relatív minősítési számnak nevezni, mert miként a későbbiekben látni fogjuk, ezen az alapon való minősítés csak az egymással keverhető dohányok keverékénél és az egyes dohányfajtákon belüli osztályok vagy egyes évvjáratok közötti minőségkülönbségek megállapítására használható fel. Nem használható azonban egyes dohányfajok közötti minőségkülönbségek számbeli kifejezésére.

Hogy a relatív minősítési számból oly számhoz jussunk, amely az egyes dohányfajták közötti minőségkülönbséget is kifejezi, számí-

¹¹ Inhisarlar Tütün Einstitüsü Raparlari, 1937, 1. füzet.

tásba kell vennünk a minőséget rontó tényezőknek, az erősségnek a minőséget javító tényezők összegéhez, az enyhesség + zamathoz való viszonyát is, a dohány ú. n. kiegyenlítettségét. Ezt számszerűleg az

$$\frac{\text{erősség}}{\text{enyhedség} + \text{zamat}} \times 10 \text{ képlettel fejezhetjük ki.}^*$$

Ha most a relatív minősítési számot aszerint, hogy a kiegyenlítettség értéke kisebb vagy nagyobb egynél ez utóbbival, vagy reciprok értékével megszorozzuk, olyan számot kapunk, amely a valóságos minőséget kifejezi vagy legalább is megközelíti. Minél közelebb áll a kiegyenlítettség értéke az 1-hez, annál kiegyenlítettebb, harmónikusabb a dohány, azaz annál inkább egyensúlyban vannak a minőséget javító tényezők a minőséget rontó tényezőkkel, tehát annál jobb a dohány. (A legnemesebb Samsun és Bafra dohányok kiegyenlítettségi tényezője közel áll 1-hez.) Ha a kiegyenlítettség értéke 1, ami pl. a teljesen kiegyenlített, megfelelően kevert dohánykeverékeknél fordul elő, úgy a valóságos minősítési szám megegyezik a relatív minősítési számmal. Minden más esetben, akár kisebb, akár nagyobb a kiegyenlítettség, mint 1, a valóságos minősítési szám mindig kisebb lesz a relatív minősítési számnál, éspedig annál kisbbb, minél nagyobb a kiegyenlítettség értékének az egységtől való eltérése, tehát minél rosszabb a dohány.

A vizsgálatom tárgyát képező magyar dohányfajok elemzési adataiból kiszámított egyes tényezőket a VI—X. táblázat tartalmazza.

VI. táblázat.

Budapesti körzetbeli „Debreceni” dohány.

Termelési év	Erős- ség	Eny- heség	Za- mat	Relatív mi- nősítési szám	Kiegyenlí- tettség	Valóságos minősítési sz.
1933	6·27	0·44	3·46	14·12	16·08	0·88
1934	7·74	0·93	3·91	15·63	15·99	0·98
1935	6·09	0·48	4·44	13·56	12·38	1·10
1936	6·66	0·33	5·98	22·19	10·55	2·10
Középérték	6·64	0·55	4·45	—	13·75	1·26

VII. táblázat.

Battonyai körzetbeli „Szegedi” dohány.

Termelési év	Erős- ség	Eny- heség	Za- mat	Relatív mi- nősítési szám	Kiegyenlí- tettség	Valóságos minősítési sz.
1933	6·20	0·16	4·01	11·39	14·87	0·77
1934	6·84	—	5·68	14·69	12·04	1·22
1935	7·07	—	5·16	12·31	13·70	0·90
1936	5·41	—	7·38	17·05	7·33	2·33
Középérték	6·38	—	5·55	—	11·98	1·30

* A 10-zel való szorzás csak könnyebb számolás kedvéért történik.

VIII. táblázat.

Nagyatádi körzetbeli „Szuloki“ dohány.

Termelési év	Erős- ség	Eny- heség	Za- mat	Relatív mi- nősítési szám	Kiegyenlí- tettség	Valóságos minősítési sz.
1933	5·62	0·82	6·96	20·27	7·22	2·81
1934	4·04	0·31	6·83	18·89	5·66	3·34
1935	8·81	0·21	3·32	10·15	24·96	0·41
1936	6·51	1·59	10·87	33·87	4·22	6·49
Középérték	6·24	0·73	6·99	—	10·76	3·26

IX. táblázat.

Miskolci körzetbeli „Tiszai“ dohány.

Termelési év	Erős- ség	Eny- heség	Za- mat	Relatív mi- nősítési szám	Kiegyenlí- tettség	Valóságos minősítési sz.
1933	8·95	0·32	3·93	16·55	21·06	0·79
1934	9·00	0·16	5·59	20·76	15·65	1·33
1935	8·42	0·87	4·11	16·30	16·91	0·96
1936	7·84	0·11	5·25	19·12	14·63	1·31
Középérték	8·55	0·37	4·27	—	17·06	1·10

X. táblázat.

Faddi körzetben termelt „Középfinom Kerti“ dohány.

Termelési év	Erős- ség	Eny- heség	Za- mat	Relatív mi- nősítési szám	Kiegyenlí- tettség	Valóságos minősítési sz.
1933	4·84	1·75	9·74	31·71	4·21	7·53
1934	3·82	2·43	8·15	29·65	3·61	8·21
1935	4·67	1·61	8·39	24·98	4·67	5·35
1936	4·63	2·70	11·66	39·58	3·22	12·29
Középérték	4·49	2·12	9·48	—	3·93	8·34

A táblázat adataiból láthatjuk, hogy a nagylevelű dohányok erőssége a középértékek szerint 6·24—8·55 között mozog, legalacsonyabb értékkel a Szuloki, legmagasabbal a Tiszai dohány szerepel. A Kerti dohány erőssége csak 4·49. Az enyheség a Debreceni és Tiszai dohánynál közel ugyanaz (0·55 és 0·37), míg a Szulokinál 0·73, a Szegedi dohánynál oldható szénhidrátok hiányában számszerűleg nem fejezhető ki. A Kerti dohány enyhesége (2·12) a vizsgált dohányfajták között a legmagasabb.

Az eddigi minőségi sorrendet teljes mértékben alátámasztják a dohányok kiegyenlítetttségét kifejező tényezők is. Legkevésbé kiegyenlített a Tiszai (18·06), míg legközelebb áll a kiegyenlítetttséghez a Kerti dohány (3·93). A kettő között van a Debreceni (13·75), a Szegedi (11·98) és a Szuloki (10·76).

Ha összehasonlítjuk a relatív minősítési számot a kiegyenlített-ség figyelembevételével számított valóságos minősítési számmal, a kettő között igen nagy eltérést találunk. A relatív minősítési szám mindig lényegesen nagyobb. Az egyes dohányfajták minőségének számbeli kifejezésére a valóságos minősítési szám szolgál, tehát az egyes dohányfajták minőségének egymással való összehasonlításánál ezt az értéket kell figyelembe vennünk.

A két minősítési szám között nagy eltérés a vizsgált dohány-fajták magas kiegyenlített-ségi számára, vagyis a dohányok kiegyen-lítetlenségére vezethető vissza. Minél jobban távolodik ugyanis a kiegyenlített-ség értéke az egységtől akár pozitív, akár negatív irány-ban, annál kisebb lesz a minősítési szám értéke, vagyis a dohány minősége.

A valóságos minősítési számokat véve figyelembe a megvizsgált magyar dohányoknál, a négy évjárat vizsgálati adatainak középértéke a minőségi sorrend a következő: Tiszai (1'10), Debreceni (1'26), Szegedi (1'30), Szuloki (3'26) és Kerti (8'34).

Ez a minősítési sorrend, amely kizárólag a dohányfajták kémiai összetétele alapján készült, teljesen egyezik a gyakorlati szakértők szívas alapján megállapított véleményével.

Látható tehát, hogy a kémiai vizsgálatok alapján teljesen pontos minőségi képet kapunk az egyes dohányfajtákról és a dohánykeveré-kekről. Tévedés lenne azonban azt hinni, hogy ezek után a gyakor-lati szakember munkája feleslegessé válik. Úgy a dohánykeverékek előállításához szükséges dohányfajok kiválasztásánál, mint pedig az egyes dohányfajok és dohánykeverékek füstjellegének megállapításá-nál nélkülözhetetlen a szakember gyakorlati tudása. Ha csak az illó-olajokat említjük, amelyek dohányfajonként különbözőek és a dohány-füst jellegét befolyásolják, máris olyan területre értünk, amelyről a kémiai elemzés ezideig még nem nyújt pontos képet. A gyakorlati szakember azonban kifinomult ízlésével és tapasztalatával ezt a kér-dést aránylag könnyen megoldhatja.

A kémiai alapon való minősítés feladatát teljesen megoldja, ha az egyes fajták minőségi tényezőinek ismerete alapján egyrészt a kiegyenlített dohánykeverékek előállítását segíti elő, másrészt, ami a legfontosabb, az előállított dohánykeverékek állandó és azonos minő-ségének fenntartását biztosítja.

Miként a táblázatokból látható, az egyes dohányfajok minőségi tényezőinek megállapítására dohányfajtánként sorozatos — különböző évjáratokból származó — anyagvizsgálatokat is végeztem. A vizsgá-landó anyagot — mint azt már említettem — úgy állítottam össze, hogy a minőség mindenkor ugyanazon termelési körzetből származza-nak. Ezzel elértem azt, hogy egy-egy körzet dohányát több egymás-után következő évben — 1933—1936 — megvizsgálva, megismerhet-tem az egyes évjáratok közötti minőségkülönbségeket.

A vizsgált adatok szerint valamennyi dohányfajta 1936 évi termése bizonyult a legjobbnak. A minőségi emelkedés ebben az évben az előző évi termésekhez viszonyítva különösen a Szuloki és Kerti fajtoknál kiemelkedő.

Leggyengébb évjáratnak a Szegedi, Debreceni és Tiszai dohány-fajoknál az 1933 évet, a Szuloki és Kerti dohányoknál pedig az 1935 évet találtam.

Összefoglalva a vizsgálatok eredményét, megállapítható, hogy a dohányfajták minőségének a kémiai összetétel alapján való elbírálásánál figyelembe kell venni az egyes dohányfajták erősségét, enyhességét, illatosságát és kiegyenlítettségét.

* * *

Az elemzések elvégzésében *Tillmann Mária* okl. középiskolai tanár és *Demeczky Mihály* okl. vegyészmérnök munkatársaim segédkeztek, akiknek munkásságukért ezúton is hálás köszönetet mondok.

Über die Qualitätsbestimmung des Tabaks auf Grund der chemischen Zusammensetzung.

II. Mitteilung.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kön. ung. Tabakregie Budapest.)

In unserer fortsetzungsweisen Mitteilung¹ „Über die Qualitätsbestimmung des Tabaks auf Grund der chemischen Zusammensetzung“ wurden die wichtigsten Tabaksorten Ungarns, wie „Debrecener“, „Tiszaer“, „Szegeder“, „Szuloker“ und „Garten“ Tabake untersucht.

Um die Qualitätsveränderungen der einzelnen Sorten genau festzustellen wurden sortenweise vier nacheinander-folgende Erntejahre geprüft (1933—1936). Natürlicherweise stammen die zur Untersuchung gelangten Proben der einzelnen Sorten von demselben Pflanzungskreise, ja sogar von denselben Pflänzern.

Wie bereits bekannt gehören die oben erwähnten Tabaksorten zu der alkalischen Gruppe, da sämtliche die von *Wenusch*² festgestellten Reaktionen der alkalischen Tabake zeigen.

Die Tabaksorten wurden erstens auf die chemische Zusammensetzung geprüft, um die nach *Rieser*¹¹ bei der Qualitätsbestimmung der türkischen Tabake — also bei Tabaken der sauren Gruppe — festgelegten Qualitätsfaktoren, wie Stärke, Milde, Aromatizität und Harmonizität, sowie Rauchqualität ausdrücken zu können.

Unsere Untersuchungsergebnisse ergaben, dass die auf Grund der chemischen Prüfung aufgestellte Qualitätsreihenfolge der durch die Praktiker auf Grund praktischer Erfahrungen aufgebaute Reihenfolge entspricht.

An erster Stelle stehen die Gartentabake, sodann folgen die „Szuloker“, „Szegeder“, „Debrecener“ und „Tiszaer“ Tabake.

Es können daher auch die ungarischen Tabaksorten gut, ihrer Qualität entsprechend, auf Grund chemischer Untersuchung eingeteilt werden, falls man die Qualitätsbestimmung mit Berücksichtigung der Qualitätsfaktoren durchführt

Dr. K. Gärtner.

A karbamid aldehid kondenzációk.

Csűrös Zoltán és Vass Ferenc-től.

(A Műegyetem szerves kémiai intézetében készült dolgozat.)

Érk. 1939. III. 30.

A karbamid-aldehid, főleg pedig a karbamid-formaldehid kondenzációs és polimerizációs termékek mint műgyanták ismeretesek. Ezek a szintetikus úton előállított, nagy molekulájú, polimer szerves vegyületek az utóbbi években igen jelentősekké váltak.¹

¹ Körülbelül 150 drb. összegyűjtött szabadalom található: Kolloid-Beihefte: 36, 422—426 (1932) és *Karo*: Kunstharze. Die Verfahren der deutschen Patent-literatur, Berlin 1932. 319—377. oldalon.

Nagy molekulájú szerves vegyületek kétféle módon állíthatók elő kisebb vegyületekből: *polikondenzáció és polimerizáció* útján. A polikondenzáció már régebben ismert, míg a polimerizáció csak az utóbbi esztendőkből vált iparilag jelentőssé, például a mesterséges kaucsuk előállítására.

Míg polimerizációval a telítetlen kiindulási alapvegyületekből közvetlenül képződik műgyanta, addig polikondenzáció esetében az egymással reagáló, alacsony molekulájú kiindulási vegyületek fokonyként alakulnak át nagy molekulájú vegyületekké, egyidejű anyag-lehasadással, legtöbbször vízképződéssel. A kiindulási vegyületnek olyan csoportokat kell tartalmaznia, amelyek víz vagy más, kis molekulájú anyag (sósav, ammónia, kénhidrogén) lehasadását lehetővé teszik. Hogy az első reakció befejezése után további, hasonló folyamatok mehessenek végbe, kell, hogy még további kondenzációra alkalmas csoportok maradjanak szabadon. Ezért polikondenzációra alkalmas vegyületek molekulájában legalább két reakcióképes csoportnak kell lennie. Ilyen vegyületek az oxisavak, a polialkoholok (pl. glikol, glicerín) és a polisavak, (pl. a borostyánkősav, maleinsav, ftálsav). Az ilyen vegyületek polikondenzációja fonalszerű makromolekulákat szolgáltat, amelyek többnyire oldhatóak még. A képződött makromolekula nagysága függ a kondenzáció hőfokától és idejétől, valamint bizonyos katalizátorok jelenlététől.

Feltűnő összefüggés van a polikondenzált termékek oldhatósága és felépítése közt. Abban az esetben, ha az alapmolekulában $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ vagy $-\text{COOH}$ csoportok voltak, a makromolekulák többnyire oldódnak vízben vagy alkoholban. Ha azonban ilyen csoportok hiányoztak, akkor a molekulák szerves oldószerekben (pl. benzín, benzol, széntetraklorid) oldódnak.

Ha a polikondenzálendő vegyületek molekuláiban kettőnél több kondenzálásra alkalmas csoport van, akkor háromdimenzionális makromolekula képződhet, amelyik oldószerekben már nem oldódik fel. Ilyen háromdimenziós molekulák keletkeznek a karbamid-aldehid gyantákból, ha magasabb hőfokra hevítve őket a polikondenzációt a végső állapotba visszük.

1921–22-ben az osztrák *Pollak* készített először karbamid- és formaldehidből műgyantát. A karbamid és formaldehid reakciójában első fokon egy vízben oldódó ragasztó anyag, az úgynevezett *kaurit* képződik. Ez az elsődleges képződésű metilolkarmamid nevű vegyület igen jól felhasználható a műselyem és vászonárúk gyűrődésmentesítésére is. (Tootal-Broadhurst eljárás.)²

A karbamid formaldehid kondenzációs termékek értékes lakknyersanyagok és sellakkpótlók. Lakkoldatokban kiválóan kombinálhatóak nitrocellulózzal. Különösen nagyjelentőségűek azok a vízben oldódó karbamidformaldehid kondenzációs termékek, amelyeket fehérített facellulózra csapnak le. Ezáltal igen jó minőségű és világos színű présporokat kapnak.

*Pulvermacher*³ már 1892-ben megpróbált formaldehidet benz-

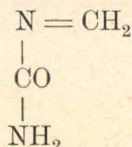
² Zeitschr. für angew. Chemie, **51**, 50 (1938).

³ Berichte **25**, 304. (1892)

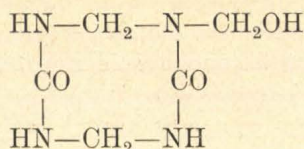
amiddel kondenzálni. Később *Weber* és *Tollens*⁴ figyelték meg, hogy a karbaminsavnak számos formaldehid vegyülete van.

*Walter*⁵ szerint a különböző kondenzációs fokokban keletkezett termékek oldódnak egymásban és így keveréket adnak. Szerinte a karbamid-formaldehid kondenzációs termék tulajdonsága három tényezőtől függ, a H^+ -ionkoncentrációtól, a komponensek mennyiségétől és végül a kondenzálás hőfokától.

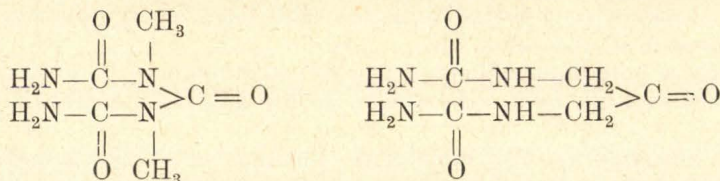
*Lüdy*⁶ találta meg először a kondenzátumban a metilénkarbamidot:



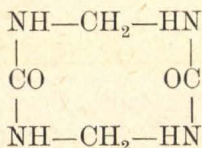
*Goldschmiedt*⁷ hidegen kondenzált savanyú katalizátorral. Egyenlő mennyiségű karbamidot és formaldehidet reagáltatva az ú. n. „Goldschmidt-féle termék”-hez jutott. Szerkezetének megállapítása után metilolmetilénkarbamidnak nevezte el:



Amikor 2 mol. karbamidot 3 mol. formaldehiddel kondenzált, akkor 2 mol. víz keletkezése közben a következő két termék állt elő:



*Dixon*⁸ szerint, ha karbamid sósav jelenlétében vegyül formaldehiddel, metilénkarbamid keletkezik, melynek polimer bimolekuláris szerkezete a következő:



A kondenzálás elsődleges termékeit, a mono- és dimetilolkarbamidot *Einhorn* és *Hamburger*⁹ elő is tudták állítani, alacsony hőmérsékleten és kis HO^- -ion koncentráció mellett dolgozva.

⁴ Annalen. **299**, 340. (1898)

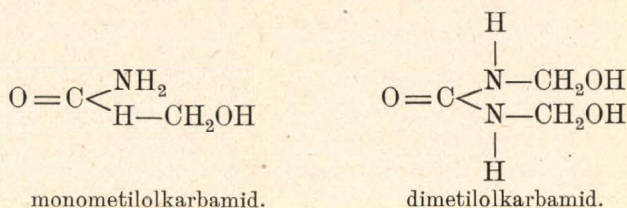
⁵ Kolloid-Beihefte. **34**, 163. (1932) és Zeitschr. d. angew. Chem. **44**, 136. (1931).

⁶ Monatshefte f. Chemie, **10**, 297. (1889).

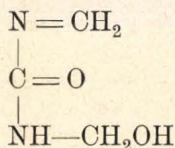
⁷ Berichte: **29**, 2438. (1896).

⁸ Journ. Chem. Soc., London. **113**, 238. (1918).

⁹ Berichte: **41**, 24. (1908).



Ha a kondenzációban katalizátorként ammoniákat használtak, akkor kristályos metilolmetilénkarbamid keletkezett:

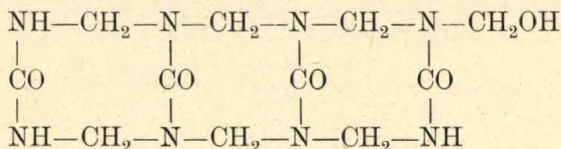


*John*¹⁰ 1918-ban megfigyelte, hogy kristályos, illetve amorf vegyületek helyett gyantaszerű képződményeket lehet előállítani karbamidból és formaldehidből, ha a kondenzációt katalizátor nélkül végzi. Elkerülte azonban a figyelmét, hogy a formaldehid mellett állandóan van egy kevés hangyasav és ez hatott katalizátorként.

A karbamid-formaldehid kondenzációs termékek, illetőleg műgyanták hátrányos tulajdonságait, pl. a végtermék repedezését, hólyagosodását kiküszöbölendő, *Pollak*¹¹ egyenlő mennyiségű karbamidot és formaldehidet használ és melegen, bázikus anyagok jelenlétében végzi a kondenzációt. Később megállapítást nyert, hogy a reakció két fázisban folyik le éspedig az első (a dimetilolkarbamid) képződése) H^+ -ionok jelenléte nélkül, a második H^+ -ionok jelenlétében megy végbe. Az eredetileg alkálikus formaldehid oldatban melegítésre *Cannizzaro* reakció megy végbe, s elegendő hangyasav keletkezik ahhoz, hogy savanyú kémhatást létesítsen. A H^+ -ionok hatása a második fázisban, a gyantásodásnál nagy fontosságú. Amennyiben az első fázis neutrális, vagy bázikus közegben ment végbe, a második fázisnak megfelelő átalakulás csakis meghatározott savmennyiség hozzáadására folyik le.

Ha az elsődleges dimetilolkarbamid-oldathoz nagyobb mennyiségű savat adunk, akkor a reakció melegítés nélkül, belső felmelegedéssel megy végbe. Ebben az esetben amorf metilolmetilénkarbamid keletkezik és ez nyomásra és hőhatásra műanyaggá alakul át.

*Walter*¹² szerint a karbamid-formaldehid kondenzációban zárt láncú vegyületek keletkeznek, így pl.:



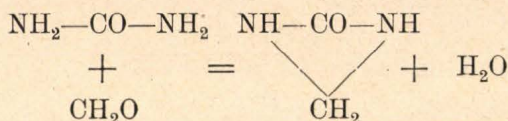
sőt szerkezetük sokszor háromdimenziós kapcsolódású.

¹⁰ Osztr. szab. 78.251. (1918).

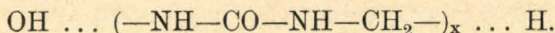
¹¹ Osztr. szab. 98.545. (1920).

¹² Kolloid-Beihefte. 34. 163. (1932).

*Scheibler, Trostler és Scholz*¹³ azt állítják, hogy a karbamidos műgyanta sok, láncszerűen összekapcsolt metilolmetilénkarbamid és dimetilénkarbamid molekulából épül fel. Ezzel szemben *Bois de Chesne*¹⁴ olyan egydimenzionális, fonalszerű szerkezetet tételez fel, amely metilénkarbamidból alakul ki. Karbamidból és formaldehidből először monometilénkarbamid keletkezik:

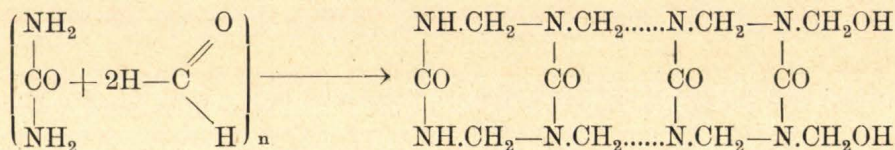


Ez azonban monomer formájában nem állandó, hanem a CH_2 és egy NH csoport közötti kötés felszakad és ezáltal több ilyen molekula a következő típus szerint kapcsolódik össze:

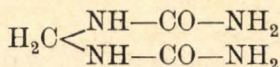


Ezenkívül dimetilolkarbamid is keletkezik elsődlegesen és el is különíthető. Reakció közben a kezdetben képződött monometilol vegyülettel magas molekulású terméké kondenzálódik.

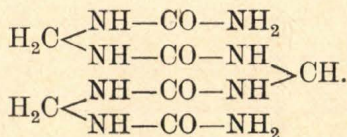
A British Plastics Yearbook 1933-as kiadása szerint a karbamid-formaldehid kondenzáció polimer végtermékének szerkezete a következő:



*Kadowaki*¹⁵-nak az utóbbi években karbamiddal és formaldehiddel sikerült olyan vegyületeket előállítania, amelyek eddig ismeretlenek voltak. Így előállította a metiléndikarbamidot



1 mol. formaldehid- és 8 mol. karbamidból, sav jelenlétében. Ebből trimetiléntetrakarbamidot és pentametilénhexakarbamidot állított elő úgy, hogy a metiléndikarbamidot savas vízben áztatta és a kivonattól frakcionálva csapta ki őket.

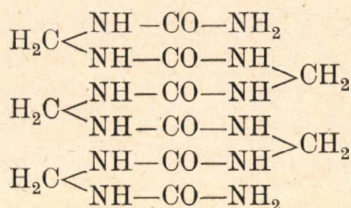


Trimetiléntetrakarbamid.

¹³ Zeitschr. f. angew. Chemie. **41**. 1305. (1928).

¹⁴ Kolloid-Beihefte. **36**. 387. (1932).

¹⁵ Bull. Chem. Soc. Japan. Vol. 11. No. 3. (1936) 248—61.



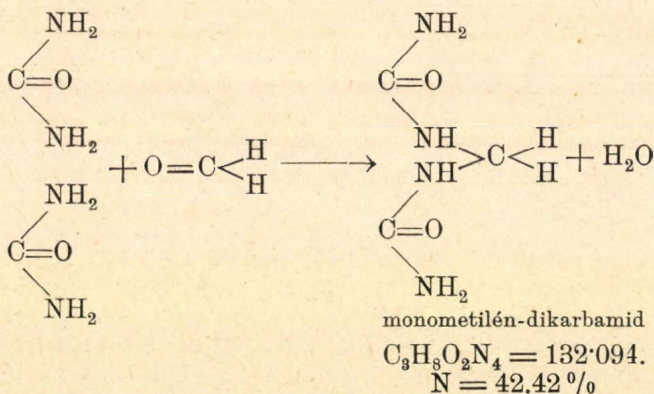
Pentametilénhexakarbamid.

* * *

Kísérleteink során a karbamidnak *formaldehiddel*, *acetaldehiddel* és *furfurollal* létrejövő és már ismert kondenzátumaival foglalkoztunk. Ezenkívül előállítottuk a karbamidnak *vanillinnel* és *piperonállal* létesített, eddig még ismeretlen vegyületeit, továbbá a *furfurollal* való kondenzálásnál az eddig ismert fekete termékkel szemben, egy *világos* halvány sárga színű anyagot.

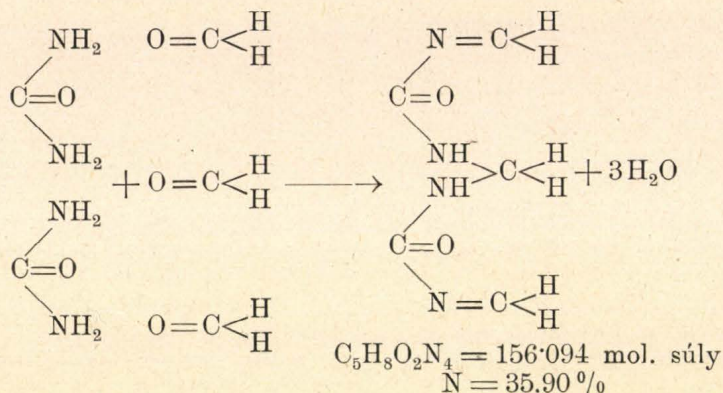
Ezeket a kondenzátumokat különféle módon állítottuk elő, még pedig hidegen, vagy melegítéssel, oldószerekben oldva, vagy oldószer nélkül, katalizátorokkal és azok nélkül. A nyert termékeket megkíséreltük lebontani, hogy a kiindulási anyagokat visszakapjuk.

A karbamid formaldehiddel való kondenzációjánál először 2 mol. karbamidot 1 mol. formaldehiddel reagáltattunk 1% ecetsav katalizátorral. A formaldehydet 40%-os vizes oldatban (formalin) alkalmaztuk. A kondenzációt melegen végeztük. A reakciónak a következőképpen kellett volna lefolynia:



A nyert terméket alkoholban áztatva egy alkoholban oldható és egy oldhatatlan részt különítettünk el. Az alkoholban oldott rész megfelel összetételében a fenti képletnek, miután a számított és a talált nitrogéntartalom egyezik. (Számított $\text{N} = 42.42\%$, talált $\text{N} = 42.8\%$). Ezzel szemben az oldhatatlan rész nitrogéntartalma valamivel kisebb ($= 39.9\%$) és így arra lehet következtetni, hogy metilénkarbamid, melynek összetétele $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{N} = \text{CH}_2$ (mol. súly $= 72$) és amelynek számított nitrogéntartalma ($= 38.88\%$) már közelebb áll a talált értékhez.

További kísérleteink folyamán 2 mol. karbamidot 3 mol. formaldehiddel kondenzáltunk a következő reakció szerint:



Ezt a reakciót kétszer végeztük el, először hidegen, katalizátorral, majd katalizátor nélkül, de melegítve. Mindkét esetben egyforma anyagot kaptunk. A nitrogén tartalom (35.6 % N) is megegyezett a számított értékkel (= 35.89 % N).

Ezt a kísérletet folytattuk úgy, hogy *katalizátorként* különböző anyagokat alkalmaztunk (monoklórecetsav, hangyasav, ecetsav). A termék minden esetben ugyanolyan összetételű volt, ellenben a reakció sebessége változott, mert míg monoklórecetsavval és hangyasavval 3 perc alatt befejeződött, addig a különböző mennyiségű ecetsavval katalizált reakcióhoz 10–20 percre volt szükség.

A kísérlet-sorozatot abban az irányban folytattuk tovább, hogy hígabb oldatokban végeztük a reakciót és időközönként alkohollal csaptuk ki a keletkező termékeket. A meghatározott nitrogéntartalom-ból kitűnik, hogy ezek a frakciók mind egyformák. Közbeeső terméket ily módon elkülöníteni nem volt lehetséges. A hígításnak megfelelően a reakció meglassult, de a katalizált reakció még mindig lényegesen gyorsabb maradt, mint a katalizátor nélküli.

A hófehér színű kondenzációs termék melegítve oldódott ugyan lúgokban, de ammóniát ledesztillálni belőle nem lehetett. Híg savakban is oldódott melegen és az oldatból forralásra formaldehidet lehetett lehajtani. A formalin teljes ledesztillálása után meglúgosítva az oldatot, már ment át ammónia, de a teljes nitrogén-mennyiségnek csak egy részét lehetett így is ammónia alakban ledesztillálni.

A karbamid-formaldehid kondenzációs terméket megpróbáltuk részleges *hidrolízisnek* alávetni, hogy esetleg közbeeső termékekhez jussunk. Ezeken a közbeeső termékeken akartuk tanulmányozni, hogy összetételük megegyezik-e a kondenzációs termék összetételével, vagy attól eltérést mutat. A részleges hidrolíziseket monoklórecetsavval és kénsavval végeztük.

A kondenzációs terméket feloldottuk megömlasztett *monoklórecetsavban*, majd vízbe kevertük be. Órák múlva egy kevés kisebb nitrogéntartalmú vegyület vált ki. (N = 33.85 %). Ugyanezt a kísérletet megismételtük azzal a változtatással, hogy víz helyett alkoholba

öntöttük a megömlesztett monoklórecetsavban feloldott kondenzációs terméket. Alkoholból gyorsabban vált ki a csapadék. Összetétele az előbbivel egyező, mert nitrogéntartalmuk ugyanaz. ($N = 33.71\%$).

Az ömledéket benzolba öntve klór-tartalmú termékhez jutottunk. A klórtartalom olyan alacsony, hogy ebből a monoklórecetsav és az anyag közti molekuláris reakcióra következtetni nem lehet.

A kiindulási anyag nagy része mindig oldatban maradt, akár vízbe, alkoholba, vagy benzolba öntöttük az ömledéket, ami arra mutat, hogy nagy része legalább is olyan átalakuláson ment át, amelyben az oldhatósága megváltozott.

Monoklórecetsavban csak a frissen készített kondenzációs termék oldódik jól, míg 2—3 hónap múlva már teljesen elveszti oldhatóságát. A száraz anyag még szobahőmérsékleten is átalakul, a polimeresedés tovább megy és egy olyan termékhez vezet, ami azután monoklórecetsav ömledékben már teljesen oldhatatlan.

A karbamid-formaldehid kondenzációs termék *kondenzált kén-savban* is oldódik, de sokkal lassabban és sárgás színnel. A kénsavas oldatot vízbe öntve, kiválás nem mutatkozott. Az oldatból bárium-hidroxiddal leválasztottuk a kénsavat és a szüredéket bepároltuk. A visszamaradt gyantaszerű sárgás anyag nitrogéntartalma ($N = 22.36\%$) alacsonyabb volt, mint a monoklórecetsavval kezelt terméké.

Az eljárást megismételtük úgy, hogy báriumhidroxid helyett báriumkarbonáttal semlegesítettük le a kénsavas oldatot. A bepárolt szüredék maradékát kevés vízben újból feloldottuk. Alkohol hozzáadására pelyhes csapadék formájában vált ki az anyag. A meghatározott nitrogéntartalom ($= 22.37\%$) egyezik az előbbi termékével.

Az anyag kénsavtartalmú, kereken 40% van benne. Túlnyomó része oldódik vízben, az oldatlan kis rész kénsavmentes.

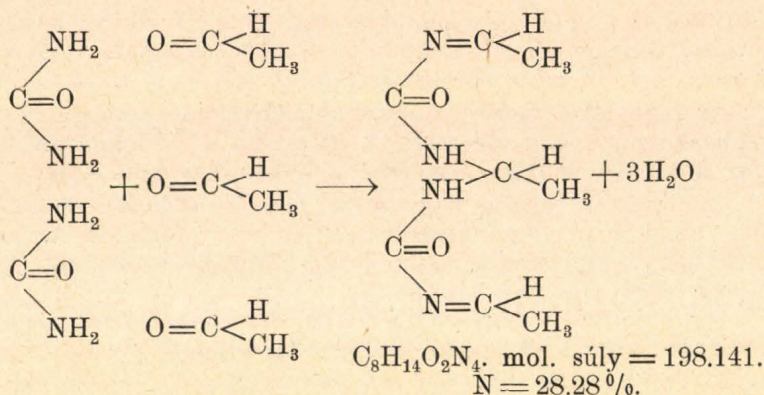
A kénsavas kezeléssel nyert anyagot ecetsavanhidriddel melegítettük, majd vízbe öntöttük. A kivált anyag nitrogéntartalma ($= 26.48\%$) már emelkedést mutat a kénsavval kezelt anyagéval szemben.

Az ecetsavas anyalúgot lesemlegesítettük, de így sem vált ki semmi. Ezért vízfürdőn bepároltuk. Visszamaradt egy barnás, ragadós anyag, nitrogéntartalma az előbbiekhöz képest meglehetősen alacsony. ($= 14.48\%$).

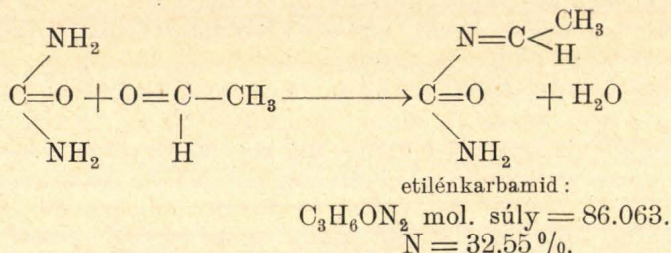
A ragacsos mézszerű anyag alkohollal eldörzsölve porszerű lesz. Vízben nagyon jól oldódik. Kénsavtartalma 58.3% . Acetiltartalma kereken 2% .

Ezek szerint a nitrogéncsökkenés főleg kénsav, kis mértékben pedig acetil-gyökök felvételével függ össze. A termékből lúgos közegben le is lehet desztillálni a nitrogén egy részét ammónia-alakban. A kénsavas és ecetsavanhidrides behatásra részlegesen fellazult a termék nitrogénjének egy része, annyira, hogy lúggal le lehetett desztillálni, holott az alapvegyület ilyen desztilláció folyamán semmi ammióniát sem ad le.

További munkánk folyamán karbamidot *acetaldehiddel* kondenzáltunk, még pedig 2 mol. karbamidot 3 mol. acetaldehiddel. A reakciónak a következőképen kellett volna végbemennie:



A reakciót vizes oldatban végeztük. Az acetaldehidet 40 %-osra hígítottuk, mert a formaldehid-oldat is ugyanilyen százalékos összetételű, s azt akartuk, hogy a két reakció azonos körülmények között menjen végbe. Az egyik kísérletet katalizátor nélkül, a másikat 1 % ecetsav katalizátorral végeztük. Mindkét esetben ugyanazt a terméket kaptuk, azonban nitrogéntartalmuk (34.87 % és 34.69 %) nem egyezett a képlet szerint számított nitrogénnel (= 28.28 %). Valószínűleg etilénkarbamid keletkezett, az erre számított nitrogén értékhez már közelebb áll a termékben talált nitrogén tartalom.



Abban az esetben, ha az acetaldehid-karbamid kondenzációt lugos katalizátorral pl. 1 % ammoniával végeztük, az oldat barna lett és karbamidos kondenzátum helyett aldehydgyantát kaptunk.

A karbamid-acetaldehid kondenzációs termék monoklórecetsav olvadékában feloldódott ugyan, de a vízbe öntésnél csapadék nem vált ki. Ezek szerint a monoklórecetsav a terméket teljesen szét-hidrolizálta. Alkoholba öntve szintén oldva maradt az egész.

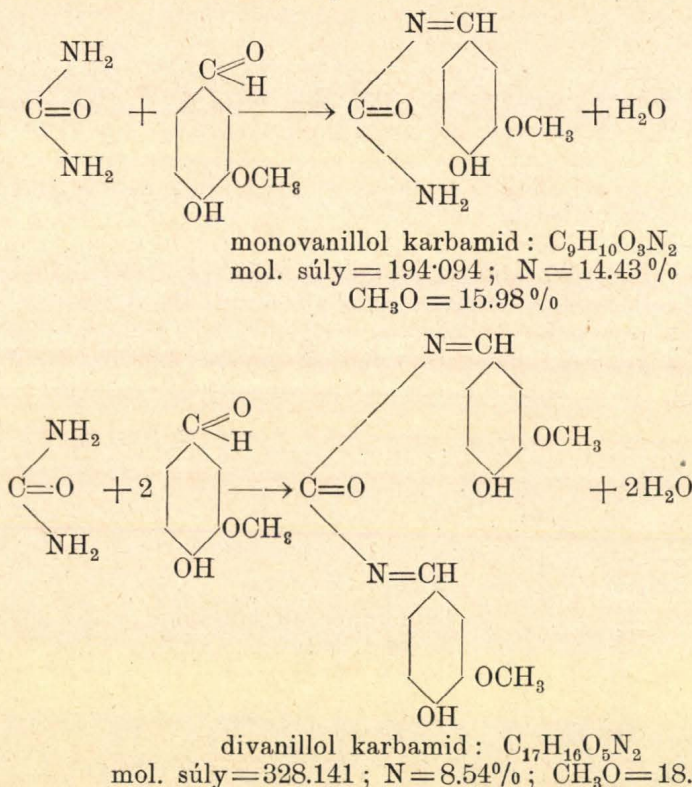
* * *

A karbamid-aldehyd kondenzációt formaldehiddel, valamint acet-aldehyddel kitanulmányozva, más aldehyddel is megpróbáltuk végrehajtani. Erre a célra vanillint, piperonált és furfurolt alkalmaztunk. Sikerült a már ismeretes, de eddig egészen sötét furfurolos gyantát egész világos színben előállítanunk, úgyszintén az eddig ismeretlen vanillin- és piperonál-kondenzátumot is.

Piperonál és furfurol esetében az alapanyagok arányának változtatásával a kondenzációs termék összetétele nem változik. Egyszerű kondenzálással mind a két aldehydből a mono-terméket sikerült elő-

állítani, tehát 1 mol. karbamid csak 1 mol. piperonált, illetve furfurolt kötött le. Vanillin esetében ellenben mindig olyan termékhez jutottunk, amelyekben 1 mol. karbamid 2 mol. vanillinnal kapcsolódott. Természetesen az elemzési értékek nem egyeznek meg tökéletesen a számítottakkal, de ez nem is várható. A kondenzálási és polimerizációs reakciók sohasé vezetnek teljesen egységes végtermékhez, hanem olyan keverékekhez, melyekben az egyik alkotórész túlnyomó lehet. Azonkívül nem lehet őket átkristályosítással tisztítani, így a megközelítő értékekkel kell megelégedni. Mindenesetre ezek is világosan mutatják, hogy a több reakció-lehetőség közül melyik ment végbe túlnyomólag.

Vanillinnal kétféleképpen végeztünk kísérleteket. Először 1 mol. karbamidhoz 1 mol. vanillint, majd 2 mol. vanillint adtunk.

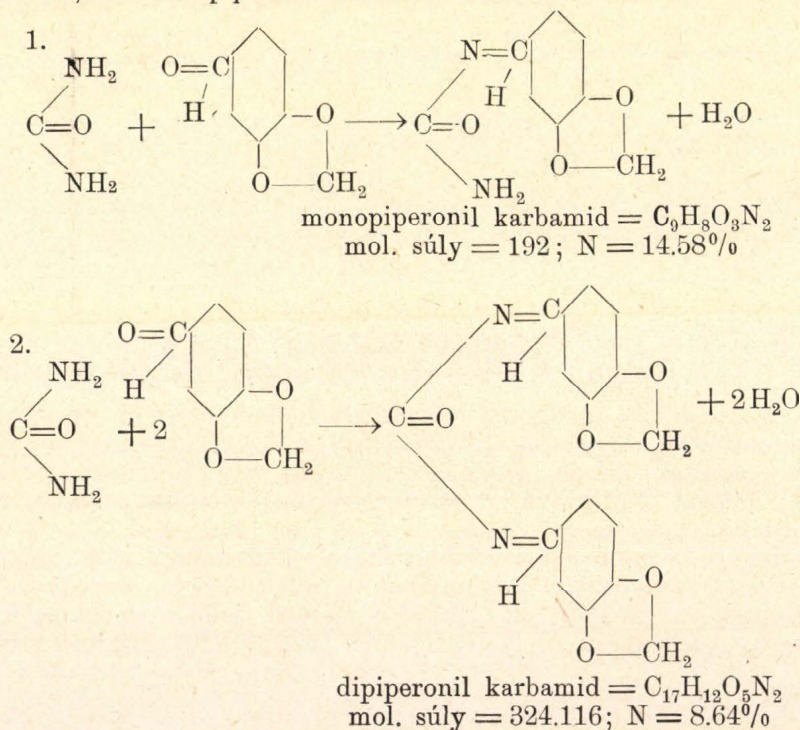


A kiindulási anyagokat először alkoholban oldottuk és az alkoholos oldatokat összeöntöttük. Mivel így nem vált ki semmi, az alkoholt lepároltuk. Barna gyantaszerű anyag maradt vissza. Vízgőz-desztillációval tisztítottuk, a feleslegben lévő vanillint lehajtva róla. Szilárdabb anyag maradt vissza. A kísérletet elvégeztük 1 és 2 mol. vanillinnal, de mind a két esetben 1 mol. karbamid 2 mol. vanillint kötött meg túlnyomóan, amennyiben a talált 5.03 % és 6.08 % N, úgyszintén a 20.78 % és 22.73 % metoxil jobban megközelíti a divanillol-karbamidra ($\text{C}_{17}\text{N}_2\text{H}_{18}\text{O}_5$; mol. súly = 330) számított értéke-

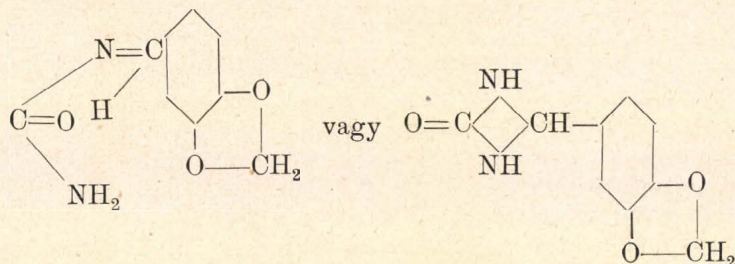
ket: (N = 8.48%, metoxil = 19.01%) míg a monovanillolkarbamidra számított értékektől erős eltérést mutat.

A karbamid-vanillines kondenzációs terméket sósavval hidrolizálni nem lehetett. A világossárga színű anyag teljesen megsötétedett, de nem oldódott fel. Ezzel szemben 10%-os nátronlúggal melegítve sárga színnel oldatba ment. Az oldatot sósavval megsavanyítva, vanillin vált ki, amit vízgőzzel le lehetett hajtani. Lúgos melegítéssel tehát szét lehetett hidrolizálni a kondenzátumot az alapanyagokra.

A karbamid *piperonállal* való kondenzációja esetében 1 mol. karbamid 1 mol. piperonállal vegyült. Először az alapanyagokat összeömlesztettük. Az olvadék gyorsan megbarnult, majd megsötétedett és alkoholba öntve olajos réteggé vált ki. Az olajszerű anyagot vízgőzzel próbáltuk megtisztítani, lehajtva róla a feleslegben levő piperonált, de az egész kiindulási piperonál lement a vízgőzzel. Tehát a kondenzálás, ha egyáltalán végbement, csak a kezdő, labilis állapotig jutott el, ez pedig a vízgőzdesztilláció folyamán elbomlott karbamidra és piperonálra és ez utóbbi le is ment a vízgőzzel. Másodszor 1% ecetsavval kondenzáltunk, remélve, hogy a savanyú katalizátor a sötét szín képződését megakadályozza és a kondenzációt elősegíti. A kísérlet így is az előbbi eredményre vezetett. Egy további kísérletben az ömledék melegítését addig folytattuk, amíg egy kis mintája alkoholba öntve már nem oldódott fel. Az olvadékot azután alkoholba öntöttük, ahol a piperonál felesleg oldatban maradt. A terméket leszűrtük és előbb alkohollal, majd vízzel mostuk, hogy a változatlan piperonált és karbamidot kioldjuk. A termék világosbarna, porszerű anyag. A kondenzálás kétféle módon képzelhető el, monopiperonil-, illetve dipiperonil-karbamid keletkezése mellett:

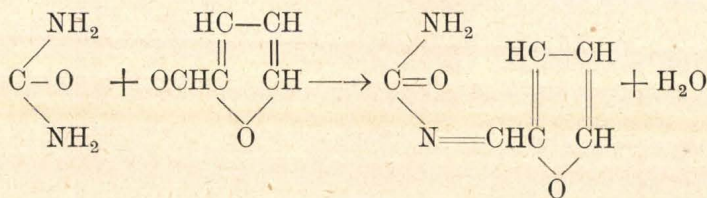


A nitrogén meghatározás ($=18,05\%$) szerint főleg az 1-es reakció megy végbe a következő kétféle lehetőség egyikének megfelelő végterméket adva:



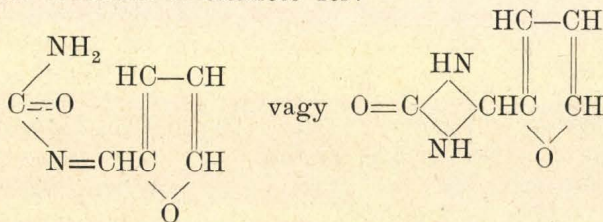
A karbamid-piperonál kondenzációs termék, ép úgy, mint a vanillines termék, savban nem oldódik, viszont lúgos közegben oldódik és hidrolizálható. A lúgos oldatból megsavanyításra kiválik a piperonál, vízgőzzel lehajtva el is lehet különíteni. Ennél a kondenzátumnál is sikerült az alapanyaghoz visszajutnunk.

A furfurolos kondenzátumok mint fekete műgyanták már előbb is ismeretesek voltak. Előállításukhoz egy mol. karbamidot egy mol. furfuralal ömlesztettünk össze sósav katalizátor jelenlétében és a már ismert fekete, ebonitszerű anyagot kaptuk. Nitrogéntartalma ($=23,68\%$) közel áll az 1 mol. karbamid és 1 mol. furfuralból képződő termékre számított értékhez.



monofurfuril karbamid $= \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$
mol. súly $= 138,064$; N $= 20,29\%$

Itt is kétféle szerkezet tétélezhető fel:



A kondenzálást katalizátor nélkül is elvégeztük melegítéssel, de ugyanolyan fekete terméket kaptunk. Ezzel szemben világos termékhez jutottunk a következő úton. A karbamidot furfuralban oldottuk és hidegen hagytuk állni, mire az oldat magától összeállt. A feleslegben levő furfurolt alkohollal oldottuk ki, majd az anyagot éterral mostuk át. Halványsárga színű termékhez jutottunk. Összetétele a nitrogén meghatározás alapján 1 mol. karbamid és 1 mol. furfural-

ból áll. Így sikerült a karbamid furfurolos kondenzációjának világos színű módosulatát is előállítanunk.

Kísérleti rész.

Karbamid-formaldehid kondenzációk.

I. Kondenzációt végeztünk az 528.582. számú német szabadalmi leírás szerint. 120 gr. karbamidot (2 mol.) 84 gr. 36 %-os formaldehid oldatban (1 mol.) oldottunk fel és az oldathoz 2 gr. tömény ecetsavat adtunk katalizátorul. A kondenzálást vízfürdőn végeztük. Az átlátszó oldat rövid idő alatt zavaros, majd tejszerű lett. További melegítés nélkül 5 órai szobahőmérsékleten való állás után kristályos anyag vált ki belőle. Leszívás után megszáritva súlya 110 gr. Hófehér, könnyen porítható anyag. A termelés a számított értéknek 79.7 %-a.

A termékből 30 gr-ot 250 cm³ 96 %-os alkohollal leöntve, 1 óra hosszat forraltuk visszacsepegő hűtő alatt. Melegen leszívva 100 cm³ alkohollal mostuk és 70 C⁰-on szárítottuk. Súlya 17.5 gr.

Nitrogén meghatározás:

1.0384 gr. : 29.63 cm³ n/1 H₂SO₄ = 39.98 % N

1.1901 gr. : 34.25 cm³ n/1 H₂SO₄ = 40.32 % N.

2 mol. karbamid + 1 mol. formaldehid — H₂O (C₃H₈O₂N₄ = 132) alapon számított nitrogén = 42.42 %.

A terméket megpróbáltuk széthidrolizálni, hogy visszakapható-e a kiindulási formaldehid, illetve a karbamidnak megfelelő ammónia. Lúggal melegítve oldódik ugyan, de ammónia nem desztillálható le belőle. A formaldehidet le lehetett desztillálni a következő módon:¹⁶

Mért anyagot Kjeldahl-lombikban 50 cm³ vízzel és 10—20 cm³ 50 %-os foszforsavval elegyítünk és addig vezetünk át rajta vízgőzt, amíg a párlat néhány köbcentimétere még adja a fukszin-kénssavas aldehid-színreakciót. A Kjeldahl-lombikot kis lánggal melegítjük közben, hogy a folyadék benne fel ne híguljon. Ha az összes formaldehid átment, feltöltjük mért térfogatra és egy részét *Romijn*-szerint jódometriásan titráljuk: tized normál jódoldatot adva hozzá meg-lúgosítjuk, 10 perc múlva koncentrált sósavval visszاسavanyítva a feleslegben levő jódot tiosulfáttal titráljuk. 1 cm³ n/10 jód = 0.0015 gr. formaldehid.

1. 0.2620 gr.: 750 cm³ párlat: 100 cm³-re fogyott 7.28 cm³ n/10 jódoldat = 31.26 % *formaldehid*.

2. 0.0960 gr.: 500 cm³ párlat: 100 cm³-re fogyott 4.0 cm³ n/10 jód = 31.25 % *formaldehid*.

Számítás szerint a C₃H₈O₂N₄ összetételű vegyületből keletkezne 1 mol. formaldehid = 30.02 gr. vagyis 22.72 %.

Fenti formaldehid meghatározás anyalúgijából megpróbáltuk kidesztillálni az ammóniát úgy, hogy a foszforsavas oldatot meglúgosítva tizednormál savba desztilláltuk.

0.0960 gr.: 9.6 cm³ n/10 H₂SO₄ = 14.0 % N.

¹⁶ H. Franz és E. Fellner: Journ. prakt. Chem. 95. 301. (1917.)

A számítottnál alacsonyabb nitrogéntartalmú kiindulási anyagból hidrolízis után le lehetett desztillálni a formaldehidet. Mennyisége több a számítottnál. A nitrogénnek csak egy kis részét lehetett ammónia alakjában ledesztillálni még az után a savas hidrolízis után is, amelynek folyamán a formaldehid mind lehasadt a vegyületből.

A kifőzéssel kapott alkoholos oldatot bepároltuk. Maradék 11 gr. sárgás színű, könnyen szétmorzsolható anyag. Nitrogén meghatározás:

$$1.3492 \text{ gr.} : 41.80 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 43.41 \% \text{ N.}$$

$$1.2651 \text{ gr.} : 38.71 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 42.87 \% \text{ N.}$$

$$\text{Középérték} : 43.14 \%$$

Számított érték 42.42 % N.

Eszerint az alkoholban oldható és oldhatatlan rész összetételben egymástól alig különbözik, az oldhatósági különbséget a polimerizáció eltérő foka okozhatja.

II. Ennél a kísérletnél az előzőleg vett molekuláris arányt: 2 karbamid és 1 formaldehid, megváltóztattuk 2 karbamid : 3 formaldehiddé, a D. R. P. 461.357 leírása szerint. 120 gr. karbamidot (2 mol.) 252 gr. 36 %-os formaldehiddel (3 mol.) kondenzáltunk. Két minta készült, az egyik hidegen, savas katalizátorral, a másik katalizátor nélkül, vízfürdőn való melegítéssel. Mindkét esetben a karbamidot vizes formaldehid oldatban oldottuk fel. Teljes oldódás után az egyiket vízfürdőn melegítettük, míg a reakció meg nem kezdődött, illetőleg amíg az oldat tejszerűvé nem vált; a másikat 2 gr. tömény ecetsav hozzáadása után szobahőmérsékleten hagytuk állni. Mindkét reakció egyforma kondenzációs terméket adott. Az átlátszó oldat először tejszerű, híg folyós, majd kocsonyás lett és 6 órai állás után mindkettő teljesen megdermedt. Mindkét esetben porcellánszerű, kissé rugalmas, szilárd anyagot kaptunk, egyenként 140 gr.-ot. Számított termelés 89.7%.

III. Az előbbi kísérletet megismételtük, azzal a változtatással, hogy a kocsonyásodás kezdetekor egy részét alkoholba öntöttük. A kivált termék ragadós. A kocsonyásodás befejezése előtt, amikor az anyag gumiszerű lett, egy részt újból alkoholba öntöttünk, ez továbbra is rugalmas maradt. A többi részt végigkondenzáltuk. Ebből 30 gr.-ot alkohollal extraháltunk. Visszamaradt oldatlanul 18.75 gr. termék.

Nitrogén meghatározás:

$$1.2392 \text{ gr.} : 31.81 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 35.96 \% \text{ N.}$$

$$1.3847 \text{ gr.} : 35.81 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 36.24 \% \text{ N.}$$

$$\text{Középérték} : = 36.10 \%$$

Számított érték: (2 karbamid + 3 formaldehid — 3 víz alapon) $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$; mol. súly = 156; 35.90 % N.

IV. Hogy a reakció idejét meghosszabbítsuk és esetleges közbeeső termékeket könnyebben különíthessünk el, a kondenzációt alkoholos oldatban kíséreltük meg. 60 gr. karbamidot 500 cm^3 alkoholban és 126 gr. 36 %-os formaldehidet 750 cm^3 alkoholban oldottunk. A két oldatot összeöntöttük és hidegen állni hagytuk. 48 óra után az oldat még mindig átlátszó maradt. Az alkoholos oldatot további

24 órán át vízfürdőn melegítettük, de így sem mutatkozott kondenzáció. Majd az alkohol $\frac{1}{5}$ részét ledesztilláltuk, hogy a reagálandó anyagok koncentrációját növeljük és így melegítettük visszafolyó hűtő alatt. Ekkor már az edény falára finom fehér csapadék vált ki.

V. A II-es számú kísérletnek megfelelően 120 gr. karbamidot 252 gr. 36%-os formaldehidben oldottunk fel és az oldatot különböző katalizátorok segítségével (monoklórecetsav, hangyasav, ecetsav), melegítés nélkül kondenzáltuk. A katalizátorok mennyisége 1% volt, kivéve az ecetsavat, ahol $\frac{1}{2}$ %-al és $\frac{1}{4}$ %-al is végeztünk kísérleteket. A kísérleteknél mértük a katalizátor hozzáadásától számítva a reakció idejét egész addig, míg az átlátszó karbamid-formaldehid oldat fehér, nehezen vágható anyaggá alakult át.

1. A kondenzáláshoz 2 gr. monoklórecetsavat,
2. 2 gr. hangyasavat,
3. 2 gr. ecetsavat,
4. 1 gr. ecetsavat és
5. $\frac{1}{2}$ gr. ecetsavat használtunk.

Kezdet: katalizátor hozzáadása	1.	2.	3.	4.	5.
	rögtön zavarosodik	rögtön tejszerű	tiszta	tiszta	tiszta
2 perc után	kristályok körül fehér csapadék	kocsonyás, erősen forr	tiszta	tiszta	tiszta
3 perc után	összeállt	összeállt	tiszta	zavarosodik	tiszta
5 perc után			tiszta	tejszerű	zavarosodik
8 perc után			zavarosodik	tejszerű	márványozot- tan tejszerű
9 perc után			tejszerű	sűrű tejszerű	hig tejszerű
10 perc után			sűrű tejszerű	összeállt	hig tejszerű
15 perc után			összeállt		sűrű tejszerű
20 perc után					összeállt

VI. Katalizátorral és anélkül kondenzáltunk szobahőmérsékleten 2 mol. karbamidot 3 mol. formaldehiddel úgy, hogy az oldatokat vízzel hígítottuk. Ezáltal a reakció a hígítással arányosan meglassult. A hígított oldatokból keletkező termékek már nem kocsonyásodnak és nem állnak össze, hanem finom porszerűek, könnyen szűrhetők. Szűrés után a termékeket kétszer mostuk desztillált vízzel, majd 70 C°-on szárítottuk.

1. 120 gr. karbamid + 252 gr. 36%-os formaldehid + 252 gr. víz (egyszeres hígítás).

2. 120 gr. karbamid + 252 gr. 36%-os formaldehid + 504 gr. víz (kétszeres hígítás).

3. 120 gr. karbamid + 252 gr. 36 %-os formaldehid + 1260 gr. víz (ötszörös hígítás).

1/a. ugyanolyan összetétel mint az 1-es + 1 % ecetsav katalizátor.

2/a. ugyanolyan összetétel mint a 2-es + 1 % ecetsav katalizátor.

3/a. ugyanolyan összetétel mint a 3-as + 1 % ecetsav katalizátor.

1-es oldat 2 óra múlva zavarosodik.

2-es oldat 2 1/2 óra múlva zavarosodik.

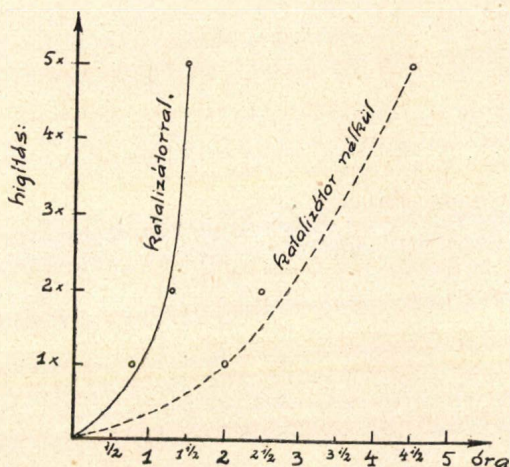
3-as oldat 4 1/2 óra múlva zavarosodik.

1/a. oldat 45 perc múlva zavarosodik (katalizálva).

2/a. oldat 1 1/4 óra múlva zavarosodik (katalizálva).

3/a. oldat 1 1/2 óra múlva zavarosodik (katalizálva).

Ezeket az adatokat a mellékelt diagrammban ábrázoltuk:



VII. Az ötszörös vízmennyiséggel hígított, katalizátor nélküli kondenzációt (VI. 3-as) 60 gr. karbamiddal megismételtük és ezúttal a képződött csapadékokat időnként leszűrtük, alkoholban 24 óra hosszat áztattuk, majd leszivatva megszáritottuk és mindegyikből nitrogén meghatározást végeztünk.

a) A zavarosodás után 2 órával a már szűrhető csapadékot leszivattuk. 60 gr. karbamidból csak 1 gr. száraz terméket kaptunk.

Nitrogén meghatározás:

0.3348 gr. : 8.79 cm³ n/10 H₂SO₄ = 36.80 % N.

0.4195 gr. : 10.91 cm³ n/10 H₂SO₄ = 36.42 % N.

Számított érték: (2 karbamid + 3 formaldehid — 3 víz alapon) C₅H₈O₂N₄; mol. súly = 156; 35.90 % N.

b) Az oldatot további 2 órai csapadék képződés után újból leszivattuk, a kivált terméket alkoholban áztattuk, majd szűrtük és szárítottuk.

Nitrogén meghatározás:

1.2342 gr. : 31.78 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.08 % N.

1.1920 gr. : 30.92 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.35 % N.

c) 4 óra letelte után szűrve:

Nitrogén meghatározás:

1.3951 gr. : 36.54 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.70 % N.

1.0332 gr. : 26.88 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.45 % N.

d) A csapadékot 16 óra múlva szűrtük le.

Nitrogén meghatározás:

0.9967 gr. : 25.84 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.33 % N.

1.3854 gr. : 35.70 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.16 % N.

e) 22 óra múlva szűrtük a zavarosodástól számítva.

Nitrogén meghatározás:

0.7539 gr. : 19.59 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.42 % N.

0.9668 gr. : 25.19 cm³ n/1 H₂SO₄ = 36.51 % N.

A frakciók között nitrogén-tartalom alapján számottevő eltérés nem mutatkozott. Ez ismét azt bizonyítja, hogy a kondenzáció eredménye mindenütt ugyanaz és a különféle termékek egymástól csak polimerizációs fokban különböznek.

Kísérletek a karbamid-formaldehid kondenzációs termék lebontására.

I. Célunk volt, hogy a karbamid-formaldehid kondenzációs terméket oldatba vigyük és az oldás folyamán bekövetkező változásokat tanulmányozzuk. Oldószerül monoklórecetsavat választottunk, melyben az oldódás igen rövid idő alatt bekövetkezik.

a) 40 gr. monoklórecetsavat megömlesztettünk és 5 gr. a VII-es számú kísérletben előállított karbamid-formaldehid kondenzációs terméket kevertünk bele. Rövid idő alatt feloldódott. Az átlátszó oldatot beleöntöttük 250 cm³ + 1 C⁰-ra lehűtött desztillált vízbe. A vizes oldat először opalizált, majd órák múlva zavaros lett. Másnapra szűrhető csapadék vált ki. Ezt a csapadékot leszűrtük, desztillált vízzel ötször mostuk és 70 C⁰-on szárítottuk. 1.2 gr.

Nitrogén meghatározás:

0.4359 gr. : 10.56 cm³ n/1 H₂SO₄ = 33.95 % N.

0.5811 gr. : 13.99 cm³ n/1 H₂SO₄ = 33.74 % N.

A terméket klórtartalomra vizsgáltuk, azonban csak nyomokban volt benne klór.

b) A fenti kísérletet megismételtük azzal a változtatással, hogy az olvadékban feloldott karbamid-formaldehid kondenzációs terméket nem vízbe, hanem — 10 C⁰-ra lehűtött 96 %-os alkoholba öntöttük. A csapadék gyorsabban vált ki, de ezt is csak másnap szűrtük és mostuk alkohollal, majd 70 C⁰-on szárítottuk. 0.9 gr.

Nitrogén meghatározás:

$$0.4098 \text{ gr.} : 9.82 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 33.56 \% \text{ N.}$$

$$0.4131 \text{ gr.} : 9.97 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 33.84 \% \text{ N.}$$

A kísérletek azt mutatják, hogy a monoklórecetsav oldja a terméket. A kevés kivált rész összetételében gyökeres változás nem mutatkozott, de az anyag nagy része oldatban maradt akár vízbe, akár alkoholba öntöttük az ömledékét.

c) A monoklórecetsav olvadékában feloldott és 3 óra hosszat vízfürdőn melegített terméket benzolba öntöttük. 24 óra után áttetsző csapadék vált ki. A csapadékot benzollal mostuk, szűrtük, majd $\frac{1}{2}$ órát forraltuk alkoholal. Lehűtve szétnyomkodtuk porrá. Leszívatta alkoholal mostuk és vákuumszikkátorban szárítottuk égetett mész és foszforpentoxid felett. 10 gr. anyagból 2.2 gr. terméket kaptunk; hófehér por, vízben nem oldódik.

Nitrogén meghatározás:

$$0.5008 \text{ gr.} : 19.60 \text{ cm}^3 \text{ n/2 H}_2\text{SO}_4 = 27.40 \% \text{ N.}$$

$$0.5014 \text{ gr.} : 19.60 \text{ cm}^3 \text{ n/2 H}_2\text{SO}_4 = 27.37 \% \text{ N.}$$

Klór meghatározás:¹⁷ 0.5 gr. anyagot 5 gr. klórmentes szóda és salétrom keverékével ömlesztettünk meg. Az olvadékot vízbe öntöttük és az oldatot leszűrtük. Megsavanyítva salétromsavval Volhardt szerint titráltuk.

$$0.2900 \text{ gr.} : 3.05 \text{ cm}^3 \text{ n/10 AgNO}_3 = 3.73 \% \text{ Cl.}$$

A benzolba öntött monoklórecetsavas ömledékből kivált termék nitrogén tartalma alacsonyabb a kiindulási anyagénál, azonkívül kevés klór is van benne. A klórtartalom azonban olyan alacsony, hogy ebből molekuláris arányban végbement reakcióra következtetni nem lehet. Mindenesetre végbement bizonyos dekomponálódás. Erre mutat a nitrogén csökkenés, ezenkívül főleg az, hogy a termék nagyobb része oldható lett legalábbis annyira, hogy monoklórecetsav vízben és alkoholban majdnem teljesen, benzolban túlnyomórésztben oldatban tudta tartani. A kétségtelenül kimutatható kis klórtartalom arra mutat, hogy az anyag monoklórecetsavval reagált is.

II. További oldáskísérletet végeztünk koncentrált kénsavval a következőképen:

a) 40 gr. 0°-ra lehűtött tömény kénsavban feloldottunk 15 gr. a VII-es kísérletben készült karbamid-formaldehid kondenzációs terméket 2 órai állandó keverés mellett. Az átlátszó kénsavas oldatot 250 gr. jeges vízbe öntöttük és a kénsavat báriumhidroxiddal választottuk le. A csapadékot leszívtuk és a vizes oldatot csökkentett nyomáson bepároltuk. 1.8 gr. gyantás, ragadós anyag maradt vissza. Színe sárga, míg az oldat teljesen színtelen maradt, tehát a kénsav az anyagot nem rongcsolta el.

Nitrogén meghatározás:

$$0.2936 \text{ gr.} : 4.66 \text{ cm}^3 \text{ n/10 H}_2\text{SO}_4 = 22.26 \% \text{ N.}$$

$$0.3452 \text{ gr.} : 5.57 \text{ cm}^3 \text{ n/10 H}_2\text{SO}_4 = 22.45 \% \text{ N.}$$

¹⁷ *Memmler*: Chemisch-analytische Prüfungsmethodik im Handbuch d. Kautschukwissenschaft.

Tehát az eredeti nitrogéntartalom kerekén 14%-al csökkent.

b) Az előző kísérletet megismételtük. A kénsavas vizes oldat 24 órán át állt. Csapadék nem vált ki, az oldat mindvégig szintelen, átlátszó maradt.

c) A VII-es kísérlethől nyert karbamid-formaldehid kondenzációs termékből 9 gr.-ot 40 gr. koncentrált kénsavban oldottunk, az oldatot 250 cm³ jeges vízbe öntöttük és báriumkarbonáttal semlegesítettük le. A csapadékot leszűrve, az oldatot bepároltuk és a visszamaradt sárga anyagot újra vízben oldottuk. Az oldatból, alkohol hozzáadására fehér pelyhes csapadék vált ki. Ezt leszűrve megszáritottuk. 3 gr.

Nitrogén meghatározás:

$$1.1035 \text{ gr.} : 17.44 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 22.15 \% \text{ N.}$$

$$1.4297 \text{ gr.} : 23.06 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 22.60 \% \text{ N.}$$

A kísérlet alkoholos anyalúgját bepároltuk vízfürdőn. Szilárd anyag nem maradt vissza.

A reakció folyamán keletkezett, de a bárium-szulfát csapadékból vízzel ki nem oldott terméket alkohollal extraháltuk és az oldatot bepároltuk. A maradék sárgás színű. Ebből meghatároztuk az ammóniát úgy, hogy egy részét alkoholban oldva és 10%-os nátronlúggal meglúgosítva, kénsavba desztilláltuk le. Atment, 28.07 % NH₃, ennek megfelel 23.09 % nitrogén. A termék tehát nitrogéntartalom alapján azonos a vizes oldatból kapható anyaggal. A termék szulfáttartalmú.

Szulfát meghatározás: Mért anyagot vízzel leöntve vízfürdőn melegítettük, majd híg salétromsavat adunk hozzá, erre az egész hamar oldatba megy. A forró oldatból BaCl₂-val leválasztjuk a kénsavat.

$$0.1160 \text{ gr.} : 0.1130 \text{ gr. BaSO}_4 = 40.9 \% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

$$0.0990 \text{ gr.} : 0.0926 \text{ gr. BaSO}_4 = 39.3 \% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

5 gr. anyagot vízzel melegítettünk vízfürdőn, langyosan szűrtük és mostuk. Az eljárást megismételtük, míg a szüredék már nem adott csapadékot báriumklorid oldattal. A maradék 40 C⁰-on szárítva 0.9 gr. Fenti módon megvizsgálva kénsav már nem volt benne.

Acetilezés: Az előző kísérlet szerinti kénsavas lebontást megismételve, a kapott terméket négyszeres mennyiségű (20 gr.) ecetsavanhidriddel melegítettük 1 óra hosszat vízfürdőn. Az egészet beleöntöttük 150 cm³ jeges vízbe. Másnap szűrtük, desztillált vízzel mostuk és 70 C⁰-on szárítottuk. 5 gr. termékből 0.22 gr.-ot kaptunk. A többi az oldatban maradt.

Nitrogén meghatározás:

$$0.1943 \text{ gr.} : 13.12 \text{ cm}^3 \text{ n/10 H}_2\text{SO}_4 = 26.48 \% \text{ N.}$$

A kivált termék jelentős változáson át nem ment kiindulási anyag. Az ecetsavanhidriddel melegített és vízbeöntött anyag szüredékéből egy kis mennyiséget nátriumkarbonáttal semlegesítettünk le, de csapadék nem vált ki. Ezek után az oldat nagy részét vízfürdőn pároltuk be. Ragadós, barnás anyag maradt vissza. Vízfürdőn melegítve megpuhul, lehűtve kézben gyúrható. Termelés 4.1 gr.

Nitrogén meghatározás:

$$1.8325 \text{ gr.} : 20.25 \text{ cm}^3 \text{ n/1 H}_2\text{SO}_4 = 15.48 \% \text{ N.}$$

Ammónia meghatározás:

A bepárolt oldatból kapott száraz anyag egy részét vízben oldottuk és nátronlúggal desztilláltuk:

$$0.9365 \text{ gr.} : 10.53 \text{ cm}^3 \text{ n/2 H}_2\text{SO}_4 = 9.58 \% \text{ NH}_3$$

A sárga színű, mézszerű, ecetsavszagú termék vízben jól oldódik. 16.9 gr.-ot alkohollal eldörzsölve porrá megy szét. Leszívatta és alkohollal mosva vákuum ekszikkátorban szárad, égetett mész és foszforpentoxid felett. Súlya: 10.5 gr.

Szulfát meghatározás:

$$0.0986 \text{ gr.} : 0.1368 \text{ gr. BaSO}_4 = 58.3 \% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Acetilmeghatározás (Freudenberg szerint):

$$0.2522 \text{ gr.} : 1.21 \text{ cm}^3 \text{ n/5 NaOH} = 2.06 \% \text{ acetyl}$$

$$0.9992 \text{ gr.} : 4.50 \text{ cm}^3 \text{ n/5 NaOH} = 1.94 \% \text{ acetyl}.$$

A kénsavval kezelt termék kereken 22.5 %-os nitrogén tartalma az ecetsavanhidrides reakció folyamán 15.5 %-ra csökkent le, míg a kénsav-tartalom 40 %-ról 58 %-ra emelkedett. Feltűnő, hogy a kénsavas, illetve ecetsavanhidrides kezelés utáni termékből lúggal közvetlenül ammónia desztillálható le, holott a kiindulási termékből egyáltalában nem. A két egymás utáni reakció hidrolizáló hatása körülből megegyezik azzal a híg foszforsavas forralással, amivel a formaldehidet lehetett lehasítani. Mindkét esetben a nitrogénnek csak egy részét lehetett lúgos közegben ammónia alakjában ledesztillálni. Úgy látszik itt is részleges hidrolízis ment végbe, ami a nitrogén egy részét annyira fellazította, hogy lúggal kidesztillálható lett, másik részét azonban nem hidrolizálta szét.

d) 10 gr. anyagot 50 gr. koncentrált kénsavban oldottunk fel hűtés közben. A kénsavas oldatot 250 cm³ jeges vízbe öntöttük és az oldatot nátriumkarbonáttal semlegesítettük, míg a kénsav-reakció kongóra el nem tűnt. Az oldatból két napi állás után csapadék vált ki, ezt szűrve, megszáritottuk. 2.5 gr.

Nitrogén meghatározás:

$$0.5086 \text{ gr.} : 18.73 \text{ cm}^3 \text{ n/2 H}_2\text{SO}_4 = 25.78 \% \text{ N.}$$

$$0.5056 \text{ gr.} : 18.33 \text{ cm}^3 \text{ n/2 H}_2\text{SO}_4 = 25.54 \% \text{ N.}$$

Karbamid-acetaldehid kondenzáció.

I. Karbamidot formaldehid helyett acetaldehiddel kondenzáltunk. Először 2 mol. karbamidhoz 3 mol. acetaldehidet vettünk. A 100 %-os acetaldehidet vízzel 40 %-osra hígítottuk, mert a kereskedelmi formalin is 40 %-os. 120 gr. karbamidra 132 gr. acetaldehidet vettünk és 198 gr. desztillált vízzel hígítottuk fel. Az első kísérletet katalizátor nélkül végeztük. A reakció sokkal lassabban ment, mint a formaldehydes kondenzáció, de vízfürdőn melegítve siettetni lehetett. Az acetaldehid hozzáöntése után az oldat erősen felmelegedett. Fehér, kocsonyás csapadék vált ki. Alkoholban áztatva és szűrve 70 C^o-on szárítottuk. Súly 185 gr.

Nitrogén meghatározás:

1.2931 gr. : 32.25 cm³ n/1 H₂SO₄ = 34.95 % N.

1.1698 gr. : 29.05 cm³ n/1 H₂SO₄ = 34.80 % N.

Számított érték: (2 mol. karbamid + 3 mol. ecetaldehid -- 3 víz alapján) C₈H₁₄O₂H₄; mol. súly = 198. 28.28 % N.

A nitrogén tartalom alapján a molekuláris arány: 1 mol. karbamid + 1 mol. acetaldehid -- víz. C₃H₆ON₂; mol. súly = 86, számított érték = 32.55 % N.

II. Fenti kondenzáció, azzal a változtatással, hogy 1 % ecetsavat adtunk hozzá katalizátor gyanánt. Ugyanolyan terméket kaptunk, a különbség csupán az, hogy az oldat hamarabb zavarosodott, illetőleg hamarabb kezdődött a reakció.

Nitrogén meghatározás:

1.1736 gr. : 29.19 cm³ n/1 H₂SO₄ = 34.85 % N.

1.2145 gr. : 29.94 cm³ n/1 H₂SO₄ = 34.54 % N.

III. A II-es kísérlet ismételése 1 % ammónia-katalizátorral. Az oldat itt is felmelegedett. Csapadék nem vált ki, de az oldat megsárgult, majd színe barnába ment át és végül egészen megsötétedett. Másnapra kemény tömeggé állt össze. A lúgos kémhatású katalizátor hatására aldehidgyanta keletkezett, nem pedig a kívánt karbamid-acetaldehid kondenzációs termék.

A karbamid-acetaldehid kondenzációs termék lebontása.

a) Az I-es termékből 5 gr.-ot 40 gr. megömlesztett monoklór-ecetsavban oldottunk fel és a tiszta oldatot 250 gr. vízbe öntöttük. Az oldat opalizált, de csapadék 24 óra múlva sem vált ki.

b) Az előző kísérletet megismételtük azzal a változtatással, hogy az olvadékokat víz helyett 250 gr. hideg alkoholba öntöttük. Az alkoholos oldat nem opalizált, hanem átlátszó, sárgás színű maradt.

c) A monoklór-ecetsavban feloldott kondenzációs terméket benzolba öntöttük, az oldat megsárgult, de 24 órás állás után sem vált ki csapadék belőle.

Karbamid-vanillin kondenzációs termékek.

I. 60 gr. karbamidot (1 mol.) és 152 gr. vanillint (1 mol.) 500 cm³ 96 %-os alkoholban oldottunk fel. 24 órás állás után az oldatból nem vált ki semmi. Az alkoholos oldatot vízfürdőn térfogatának felére pároltuk be és mivel még mindig átlátszó maradt, 4 óra hosszát forraltuk 1 % nátriumhidroxid katalizátorral. Csapadék így sem vált ki. Az alkoholos oldatot teljesen bepároltuk. A maradék barna színű, ragadós anyag, súlya 188 gr. A terméken vízgőzt vezettünk át, hogy a felesleges vanillint eltávolítsuk. 2 órás vízgőz-desztilláció után egy már melegen is szilárd barna anyag maradt vissza. Hideg alkohollal szétdolgozva, leszívattuk és megszáritottuk. Súlya = 167 gr.

Nitrogén meghatározás:

0.5026 gr. : 18.04 cm³ n/10 H₂SO₄ = 5.02 % N.

0.5086 gr. : 18.33 cm³ n/10 H₂SO₄ = 5.05 % N.

Számított érték: (monovanillolkarbamid alapján) $C_9H_{10}O_3N_2$; mol, súly = 194.1; 14.43 % N.

Metoxil meghatározás Zeisel szerint:

0.1070 gr. : AgJ : 0.1654 gr. CH_3O : 0.021854 gr. = 20.82 %.

0.1102 gr. : AgJ : 0.1731 gr. CH_3O : 0.022871 gr. = 20.75 %.

Számított érték: 15.98 % CH_3O . A termék a monovanillol karbamidra számított értékektől eltérő nitrogént és metoxilt tartalmaz.

II. Divanillol karbamid előállítására 304 gr. vanillint (2 mol.) és 60 gr. karbamidot (1 mol.) alkoholban oldottunk és az előző kísérlet szerint kezeltük, de 1 % ecetsavval. 342 gr. terméket kaptunk. A terméket vízgőz desztillációval tisztítottuk meg és ugyanúgy mostuk alkohollal, mint az előbbi, majd meleg alkoholban oldva kicsaptuk vízzel. Sárga, pelyhes csapadék vált ki, leszívva és megszáritva porszerű. Súly = 321 gr.

Nitrogén meghatározás:

0.5018 gr. : 4.16 cm^3 n/2 H_2SO_4 = 5.80 % N

0.4022 gr. : 3.66 cm^3 n/2 H_2SO_4 = 6.37 % N

Metoxil meghatározás:

0.1018 gr. : AgJ : 0.1754 gr. CH_3O : 0.023175 gr. = 22.76 %.

0.1108 gr. : AgJ : 0.1894 gr. CH_3O : 0.025025 gr. = 22.70 %.

Számított érték: (divanillolkarbamid alapján) 8.54 % N és 18.91 % CH_3O .

$C_{17}H_{18}O_5N_2$; mol. súly = 328.146.

A két termék közelítőleg azonos összetételű és közelebb állnak a divanillolkarbamidhoz. Ez a termék keletkezett az előző reakcióban is, mikor pedig a kiindulási anyagok aránya a monovanillolkarbamid végtermékhez kellett volna, hogy vezessen.

A karbamid-vanillin kondenzációs termék lebontása.

a) A karbamid-vanillin kondenzációs terméket megkíséreltük hidrolizálni. Koncentrált sósavval 48 óra hosszat melegítettük vízfürdőn. Az anyag nem oldódott fel, kezdeti világos sárga színe előbb megbarnult, majd megsötétedett és végül fekete lett. A 48 órai vízfürdőn való melegítés után megpróbáltuk az esetleg szabaddá vált vanillint vízgőzzel lehajtani, de a párlatban vanillin nem volt. Kitérezve, az étert megszáritva és lepárolva maradékot nem adott.

b) A terméket 10 %-os nátriumhidroxid oldattal melegítettük vízfürdőn 1 és $\frac{1}{2}$ óra hosszat. Az anyag teljesen feloldódott, az oldat színe halvány sárga volt. A lúgos oldatot megsavanyítottuk sósavval, mire fehér csapadék vált ki. Bemértünk 15 gr. anyagot és kaptunk 7.8 gr. vanillint. Számítás szerint 13.8 gr. vanillint kellett volna kapnunk a kiindulási anyagból, a divanillol-karbamid-képlet alapján.

Karbamid piperonál kondenzációs termék.

I. Monopiperonil karbamid előállítására 60 gr. karbamidot (1 mol.) és 150 gr. piperonált (1 mol.) megömlesztettünk. Az olvadék először halványsárga színű, majd barnult és végül egész sötét lett. Az olvadékot vízbe öntöttük. Olajos réteggént ülepedett le az edény aljára.

II. A kísérletet megismételtük, 1 mol. karbamid és 2 mol. piperonállal. Ebben az esetben is olajszerű terméket kaptunk vízbeöntés után. Ez is, az előbbi is oldódott alkoholban. A kísérletet újból megismételtük 1% ecetsav katalizátorral is, de itt is csak olajos anyag vált ki.

Az olajos anyagot megkíséreltük vízgőz desztillációval megtisztítani, hogy a feleslegben levő piperonált lehajtva, szilárd halmazállapotú anyagot kapjunk. Vízgőz desztillációval azonban a termék teljesen széthasadt, a piperonál quantitativ ledesztillálódott. Ebből arra lehet következtetni, hogy a kondenzálás, ha végbement, csak olyan stádiumig jutott, amely még nagyon labilis.

III. Egyenlő mennyiségű piperonált és karbamidot (egyenként 50–50 gr.-ot külön-külön megömlesztve a két olvadékot összeöntöttük, 1% ecetsavat adtunk hozzá és 2 óra hosszat melegítettük 180 C°-on. Ekkor egy próba alkoholba öntve már nem oldódott fel. Az olvadékot ötszörös mennyiségű alkoholba öntöttük, kioldva a feleslegben levő piperonált. A leszűrt csapadékot kétszer alkohollal mostuk, majd vízben áztattuk és végül megszáritottuk.

Az olvadék az 1% ecetsav katalizátor mellett is sötétbarna színű volt, de az alkoholba öntésnél kivált termék világos barna színű, 31 gr. Számított mennyiség monopiperonil karbamid alapon 56 gr. Kitermelés = 55.8%.

Nitrogén meghatározás:

0.5016 gr. : 12.89 cm³ n/2 H₂SO₄ = 17.99% N

0.5020 gr. : 12.99 cm³ n/2 H₂SO₄ = 18.11% N.

Számított érték: monopiperonil karbamidra C₉H₈O₃N₂; mol. súly = 192; 14.58% N.

Dipiperonil karbamidra

C₁₇H₁₂O₅N₂; mol. súly = 8.64% N.

A karbamid-piperonál kondenzációs termék lebontása.

a) 5 gr. karbamid-piperonál kondenzációs terméket 100 cm³ 10%-os nátronlúggal leöntve 3 óra hosszat melegítettük vízfürdőn, míg a termék teljesen feloldódott. A tisztá oldatot sósavval meg-savanyítva a kicsapott piperonált vízgőzzel desztilláltuk le. A vizes párlatot kiétrezve, az étert klórkalciummal szárítottuk és ledesztilláltuk. Visszamaradt 2.9 gr. piperonál.

b) Megpróbáltuk a terméket sósavval hidrolizálni, de savanyú közegben nem oldódott fel, csak világos sárga színe változott sötét, feketés barnává.

Karbamid-furfurol kondenzációs termék.

I. A D. R. P. 507.419 szerint 60 gr. karbamidot (1 mol.) és 100 gr. frissen ledesztillált furfurolt (1 mol. kis felesleggel), továbbá 30 gr. 38%-os sósavat 100 C°-on melegítettünk, amíg az egész összeállt. Lehűtve ebonitszerű, fekete, rugalmas anyag. Alkohollal, éterrel és vízzel mosva 65 C°-on szárítottuk. A megszáritott termék könnyen törhető fekete por.

Nitrogén meghatározás:

0.5002 gr. : 17.06 cm³ n/2 H₂SO₄ = 23.87 % N

0.5086 gr. : 17.07 cm³ n/2 H₂SO₄ = 23.48 % N.

Számított érték: (monofurfurilkarbamid alapján) C₆H₆O₂N₂; mol. súly = 138, 20.29 % N.

II. 2 mol. frissen desztillált furfuroolban 1 mol. karbamidot oldottunk fel hidegen. Másnapra az oldat összeállt. Az anyagot porítottuk, kétszer alkohollal, utána vízzel és végül éterrel áztatva leszívattuk és megszáritottuk. A termék nem fekete, hanem világosbarna.

Nitrogén meghatározás:

0.5064 gr. : 16.15 cm³ n/2 H₂SO₄ = 22.32 % N

0.5030 gr. : 16.05 cm³ n/2 H₂SO₄ = 22.34 % N.

Számított érték: (monofurfurilkarbamid alapján) C₆H₆O₂N₂ mol. súly = 138; 20.29 % N.

Nitrogénmeghatározás alapján a karbamid csak 1 mol. furfuroolal kondenzálódott.

A karbamid-furfurool kondenzációs termék lebontása.

a) A karbamid-furfurool kondenzációs terméket sósavval hidrolizálni nem lehetett.

b) 10 %-os nátriumhidroxid oldattal melegítve, erős ammóniakéjlődést lehetett észlelni. Ezért az eljárást megismételtük egy bemért mintával, a képződött ammóniakot tizednormál kénsavba desztillálva:

0.7884 gr. : 45.79 cm³ n/10 sav = 9.87 % NH₃ = 8.14 % N.

A termékben levő nitrogén (23 %) felénél is kevesebb hasadt le ammónia alakjában.

Über Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit verschiedenen Aldehyden.

In dieser Arbeit wurde die Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Vanillin, Piperonal und Furfurool untersucht und die hergestellten Kondensate abgebaut.

Wir haben die Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd in der Weise untersucht, dass wir das Molekulaverhältnis variierten. Wir nahmen zuerst auf 2 Mol. Harnstoff 1 Mol. Formaldehyd. Das Kondensationsprodukt wurde mit Alkohol digeriert und damit ist es uns gelungen ein alkohollösliches und ein unlösliches Produkt zu erhalten. Bei den weiteren Versuchen haben wir 2 Mol. Harnstoff mit 3 Mol. Formaldehyd reagieren lassen. Wir haben auch die Niederschläge fraktioniert isoliert, die in der Zusammensetzung aber keine Aenderung zeigen, sodass anzunehmen ist, dass die Reaktion so schnell vor sich geht, dass ein Zwischenprodukt auf diese Weise nicht zu fassen ist.

Dieses Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt wurde mit Monochloressigsäure behandelt, in einem anderen Versuch mit konzentrierter Schwefelsäure, und so konnten wir es abbauen, bzw. partiell hydrolysieren.

Die Kondensation von Harnstoff mit Acetaldehyd haben wir so ausgeführt, dass wir zu 2 Mol. Harnstoff 3 Mol. Acetaldehyd gaben. Dieses Produkt wurde ebenfalls mit Monochloressigsäure abgebaut.

Harnstoff und Vanillin reagierten nur im Verhältniss von 1:2, obwohl wir versuchten auch das Molekulaverhältnis 1:1 anzuwenden. In beiden Fällen erhielten wir nur den Divanilloharnstoff. Die Hydrolyse mit schwacher Natronlauge vollzieht sich vollkommen und man erhält das Vanillin zurück.

Die Kondensation von Harnstoff mit Piperonal wurde auch in zwei Molekularverhältnissen untersucht. Jedoch gelang uns nur den Monopiperonylharnstoff herzustellen. Der Abbau mit Alkalien geht hier ebenfalls ohne Schwierigkeit vor sich. Wir konnten das Piperonal wiedergewinnen.

Bei der warmen Kondensation von 1 Mol Harnstoff und 1 Mol Furfuröl erhielten wir das bisher bekannte schwarze Kondensat. Hingegen als wir diese Kondensation bei Zimmertemperatur ausführten, gelangten wir zu einem hellgelben Produkt.

Damit war es uns möglich, den Monofurfurylharnstoff herzustellen und auch die bisher unbekannten Harnstoffkondensationsprodukte mit Vanillin und Piperonal, und zwar den Divanillolharnstoff und den Monopiperonylharnstoff zu erhalten.

Z. Csűrös u. F. Vass.

Fehérjék reakciói aldehidekkel.

Csűrös Zoltán és Turai Lichtig László-tól.

A Műegyetem szerves kémiai intézetében készült dolgozat.

A formaldehid hatása fehérjékre régóta ismeretes. A keletkező vegyületek közül ma is legfontosabb a kazein származéka. A különböző kazeinféleségek közül legjelentősebb a tehéntejből előállítható, melyet *Hammarsten*¹ szerint úgy állítanak elő, hogy ismételt ecetsavas kicsapás és híg ammóniás oldás után alkohollal víztelenítik, majd éterrel vonják ki a zsírt. A kazeinnak savas és bázisos tulajdonsága van, a savas a túlyomó, aminek jele, hogy karbonátokból és bikarbonátokból szénsavat fejleszt.

Formaldehid hatására létrejövő vegyületét elég régen ismerték.² Feltételezték, hogy szabad amino-csoportjai vegyülnek az aldehiddel. miáltal lúgos sajátsága letompul és savanyúsága még jobban előtérbe lép.³

Az első, iparilag is használható kazein-műanyagot *Krische* és *Spitteler*⁴ állították elő 1897-ben. Savakkal, vagy sókkal oldhatatlanná tett kazeint 4–5 % os formaldehid oldatban keményítettek, hosszabb ideig. Az így kapott műanyag (galalith) kemény, esztergályozható, nem oldódik és rendkívül jól színezhető, illetve fényezhető. Egy hozzá hasonló kondenzátum már előbb is ismeretes volt.⁵ Oldható kazeinből állítható elő formaldehiddel. Fényezett papiros gyártására alkalmas.

Egy másik fehérjének és formaldehidnek származéka a *formaldehidglutin*, amit *Schleich*⁶ állított elő és „glutol” néven antiszeptikus sebkezelésre ajánlott. Készítéséhez 500 g oldott gelatinhoz 50 csepp formalint adagolt és a kapott anyagot formaldehid-gőzök jelenlétében szárította. Hasonló terméket készített *Vulpus*.⁷ 20 g meleg vízben oldott 5 g gelatinhoz még kocsonyásodás előtt 2·5 g formalint

¹ *Hammarsten*: Malys Jahresber. der Tierchemie 1877, 158.

² *Bliss és Novy*: Journ. for experim. 4, 47 (1899); *Lepierre*: Compt. rend. de la Soc. Biol. 51, 128, 136 (1899); *Benedicenti*: Arch. f. Anat. u. Physiol. 1897, 219.

³ *Siegfeld*: Mol. Ztg. 1906, 147.

⁴ D. R. P. 127.942.

⁵ *Schering*: D. R. P. 107.637.

⁶ *Schleich*: Therap. Monatshefte 1896, Nr. 1, 2, 5.

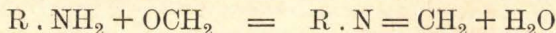
⁷ *Vulpus*: Pharmazeutische Zentrallhalle 1896, 205.

adott, hat napig szobahőmérsékleten tartotta, majd alacsony hőmérsékleten megszárítva, porította. Mindkét termékben csak kevés formalin volt s ez is igen lazán kötve.

A formaldehidet *Payne* és *Pulmann*⁸ alkalmazták bőrcserzésre. Megállapították, hogy míg a formaldehydnek jelentékeny cserző hatása van, addig a benzaldehyd csekély. *Lumiere* és *Seywetz*⁹ gelatin lapokat csereztek formaldehyddel. A hatás megsemmisült, ha a cserzett lapokat hideg, tömény sósavba mártották. Ezt azzal magyarázták, hogy csak addíció ment végbe és nem kondenzáció. *Reiner*¹⁰ szerint a gelatin által felvett formaldehyd 100⁰-on mind lehasad. *Brotman*¹¹ a formaldehyd-felvételt részben kémiai kötéssel, részben abszorpcióval magyarázta. *Thomas, Kelly* és *Foster*¹² szerint vegyülés akkor megy végbe, ha a pH érték nincs 4 alatt, az optimális érték 6—9. *Gerngross*¹³ megfigyelte, hogy a gelatin izoelektromos pontja formaldehyd hatására savanyúbb értékek felé tolódik el.

A gyapjú nemesítésénél is alkalmaznak formaldehydet, védőszerűl.¹⁴ A gyapjú jelentős formaldehyd-mennyiségeket tud megkötni. A formaldehyd-gyapjú vízfelvevő képessége kisebb, de alkálilkötő képessége nagyobb, mint a gyapjúé.

A fehérjék és formaldehyd közt végbemenő reakcióról nem egyezők a vélemények. Régebben feltételezték, hogy az aldehyd és a protein szabad aminos csoportjai között vízkilépéssel kondenzáció megy végbe, metilénamino-származékok keletkezése közben:



*Schiff*¹⁵ ide vonatkozó vizsgálatai alapján ezt a reakciót általános érvényűnek hitték, annál is inkább, mert a semleges kémhatású aminosavak formaldehyd hatására savas jellegűek lesznek, jelezve, hogy a bázikus amino-csoport leköttődött. *Schiff* megállapítása az alapja a *Soerensen*-féle formol-titrálásnak.¹⁶ *Schiff* azt is megállapította, hogy gelatin és albumin oldatok is savanyúak lesznek, ha formaldehyd kerül hozzájuk, ami arra mutat, hogy hasonló átalakulás megy végbe, mint az aminosavaknál. A keletkező formaldehyd származékok könnyen disszociálnak, ezért nagy aldehydfeleslegre van szükség. *Soerensen* eljárása szerint meg lehet határozni a proteinekben levő szabad amino-csoportokat, mert formaldehyddel leköttve őket, bázikus karakterük eltűnik s a velük egyenértékű carboxyl savanyúsága előtérbe lép.

*Schwarz*¹⁷ az albuminokból keletkező formaldehyd-származékokat vizsgálva megállapította, hogy melegítve már nem koagulálnak s alkohollal való kicsaphatóságuk is csökkent.

⁸ *Payne* és *Pulmann*: 2872-es számú angol szabadalom.

⁹ Bull. Soc. Chem. 35, 872 (1906).

¹⁰ Kolloid-Z. 27, 195 (1920).

¹¹ J. Soc. Leather Trades Chem. 5, 363 (1921).

¹² J. Amer. Leather. Chem. Assoc. 21, 57 (1926).

¹³ Collegium 1922, 350; 1923, 377.

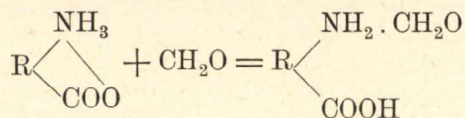
¹⁴ *S. R. Trotman, E. R. Trotman* és *J. Brown*: J. Soc. Dyers Colourists 44, 49 (1928).

¹⁵ *Schiff*: Ann. 310, 25 (1900); 319, 59, 287 (1901); 325, 348 (1902).

¹⁶ *S. P. L. Soerensen*: Biochem. Ztschr. 7, 45, 407 (1907).

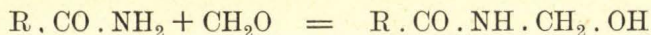
¹⁷ *L. Schwarz*: Ztschr. physiol. Chem. 31, 460 (1900).

A *Schiff*-bázis, illetve metilénamino-csoport képződését alapul vevő elméleteknek ellenzői is voltak. Így *Lumiere* és *Seywetz*¹⁸ szerint a proteinek és formaldehid között csak addíció megy végbe. *Reiner* és *Marton*¹⁹ a formaldehid hatását azzal magyarázták, hogy a proteinek és aminosavakat zárt, kifelé semleges alakjukból nyílt alakba viszi át és erre helyezkedik rá:

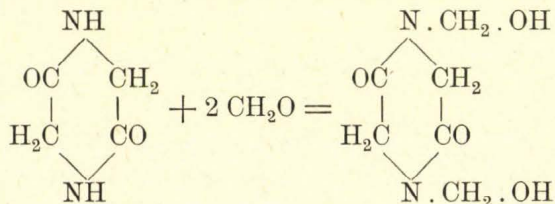


Ezek az elképzelések, akár metilénamino-csoportok, akár addíciós vegyületek keletkezésével igyekeznek magyarázatát adni a reakciónak, mind a fehérjék szabad amino-csoportjaira vezetik vissza a kapcsolódást. Szabad $-\text{NH}_2$ alakban viszont a fehérjék nitrogénjének csak elenyésző kis töredéke van. A gyapjú nitrogénjének 1/13-ad, a selyemének 1/50-ed része bázikus sajátosságú és a gyapjú bázikus nitrogénjének is csak 1/3-ad része szabad amin. A kazein nitrogénjének 1,6 % a szabad amin.²⁰ Ha tehát a formaldehid csak a szabad amino-csoportokkal lépne reakcióba, a proteinek igen kicsi aldehid-mennyiségeket tudnának megkötni. Ennek pedig határozottan ellent mond, hogy a kollagén több molekula formaldehidet képes megkötni, mint sósavat.²¹

*Einhorn*²² kimutatta, hogy savamidok amid-nitrogénje is képes formaldehidet megkötni, alkálikus közegben, a következő egyenlet szerint:



Cherbuliez és *Feer*²³ azt tapasztalták, hogy egy mol. diketopiperazin két mol. aldehidet képes felvenni:



Ezt az átalakulást *Bergmann*²⁴ is igazolta, sőt a keletkező dimetilol-diketopiperazint elkülönítenie is sikerült. A meleg vízben jól oldódó vegyületről savanyú közegben forralva formaldehid hasad le. *Bergmann* megállapította még, hogy a glykokolletilészter hidegen 3 mol. formaldehiddel vegyül:

¹⁸ Bull. Soc. Chem. 35, 872 (1906).

¹⁹ Kolloid-Z. 32, 273 (1923).

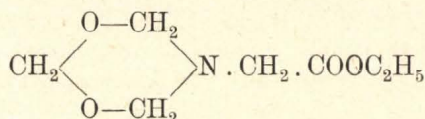
²⁰ Osberne és Harries: Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 323 (1903).

²¹ Reiner és Marton: Kolloid-Z. 32, 273 (1923).

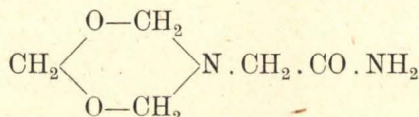
²² Ann. 343, 207; Ber. 41, 24 (1908).

²³ Helv. 5, 678 (1922).

²⁴ M. Bergmann: Collegium 1923, 210; M. Bergmann, M. Jacobsohn és H. Schotte: Collegium 1923, 345.



A keletkező triformál-glycínészter csökkentett nyomáson bomlás nélkül desztillálható. Vizes oldatban savakkal melegítve teljesen lehasad róla a formaldehid. Vízrel melegítve is lehasad az aldehid, de csak egy része desztillálható le formaldehidként, egy része erősen redukáló, valószínűleg cukor-származékokká alakul át, a glycínészter bázikus hatására. A proteineknben a nitrogén legnagyobb része sav-amidszerűen carboxylokhoz van kötve. Ezért *Bergmann* megvizsgálta a glykokoll-amid és formaldehid egymásra való hatását is. Az aldehid-felvétel teljesen hasonló módon ment végbe és triformál-glycinamidhoz vezetett:

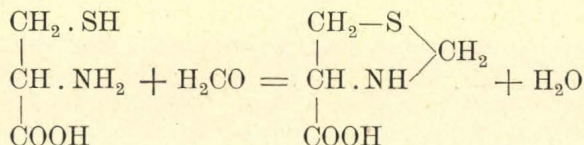


A szerin triformál származékát is sikerült előállítania, jelölve annak, hogy a hidroxil-csoport az aldehid felvételt nem akadályozza meg. *Bergmann* vizsgálatai alapján nyilvánvalóvá lett, hogy a proteineknben levő szabad amino-csoportok több molekula formaldehidet képesek felvenni. Olyan vegyületek keletkeznek, melyekben az aldehid-kötés elég laza, úgy, hogy enyhe hatásra is aránylag könnyen lehasadnak.

A szabad amino-csoportok formaldehiddel való viselkedését még jobban tisztázták azok a vizsgálatok, melyeket amino-savakkal végeztek. *Schiff*²⁵ volt az első, aki a metilénaminosavakkal behatóbban foglalkozott. Főleg az aszparagin származékait vizsgálta. *Euler*²⁶ a trimetilénaszparagint állította elő.

Különböző kutatóknak sikerült aminosavakat, így pl. aminos-benzoésavat formaldehiddel és más aldehidekkel, valamint ketonokkal reakcióba vinni.²⁷

Ratner és *Clarke*²⁸ kimutatták, hogy a cystein formaldehiddel következőképpen vegyül:



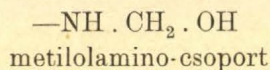
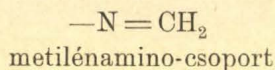
²⁵ Ann. 310, 25 (1900); 319, 63 (1901); 325, 348 (1902).

²⁶ H. Euler és A. Euler: Chem. Zbl. 1905, I. 941.

²⁷ Schiff: Ann. 210, 117 (1881); Niementowski és Orzechowski: Ber. 28, 2809 (1895); D. R. P. 157.617; Chem. Zbl. 1905, I. 316; Niementowski: Ber. 27, 1344 (1894); Houben és Arnold: Ber. 41, 1565 (1908); Melmer: Journ. prakt. Chem. (2) 53, 243 (1896); Erdmann: Journ. prakt. Chem. (2) 63, 387 (1901); D. R. P. 117.924; Heller és Fieselmann: Ann. 324, 118 (1902).

²⁸ S. Ratner és H. T. Clarke: J. Amer. Chem. Soc. 59, 200 (1937).

Franzen és *Fellmer*²⁹ aminosavak formaldehides reakcióját tanulmányozva megállapították, hogy az előállítás nagyon nehéz a vegyületek bomlékony volta miatt. Aminosavakat vizes oldatban számított mennyiségű, vagy feleslegben levő formaldehiddel elegyítve és az oldatot vákuumexsiccátorban kénsav felett bepárolva szintelen, nedvszívó termékeket kaptak, melyekben csak igen kevés formaldehid volt. Csökkentett nyomáson hosszabb ideig eltartva, még további aldehidet veszítenek. Ezen az úton csak kivételesen tudtak tiszta metilénaminosavakat előállítani. Koncentrált vizes oldatból alkohollal kicsapva is kevés volt az aldehid a termékekben, jeléül annak, hogy a metilénaminosavak víztől és alkoholtól könnyen szét-
hasadnak. Ezzel szemben sóik elég állandóak. Különböző Ba-, Ca- és Cu-sót sikerült előállítaniuk és megvizsgálniuk. Mindenik származék kristályvíztartalmú volt, ezért, meg a könnyű bomlás miatt is a keletkezett vegyületekben nem metilénamino-, hanem metilolamino csoportokat tételeztek fel:



Több szerző foglalkozott az aromás aldehidek aminosavakra való hatásával (benzaldehyd, szalicilaldehid, protocatechualdehyd, stb.).³⁰ *Gullaud* és *Mead*³¹ szerint a kondenzáció bizonyos aldehidekkel megy, másokkal ellenben nem. Így protocatechualdehydet és p-dimetilaminobenzaldehidet nem lehetett glycinnel kondenzálni, míg dimetoxibenzaldehidet és vanillint igen.

Kísérleteink során igyekeztünk a fehérjék és aldehidek közti folyamatot tanulmányozni. Fehérjeként kazeint, gelatint és Witte peptont alkalmaztunk, megvizsgálva, hogyan viselkednek formaldehiddel, majd vanillinnal, piperonállal és furfurollal, hogy eldöntsük, adódnak-e különbségek reakció-képesség szempontjából alifás, aromás és heterocyclusos aldehidek közt, illetve, hogy az aldehidfelvétel milyen körülmények közt megy végbe és milyen termékekhez vezet.

Elsősorban a formaldehyd hatására keletkező termékekkel foglalkoztunk, eldöntendő, hogy mik a reakció kedvező körülményei. A kazein készségesen és könnyen reagál formaldehiddel. Először lúgos közegben játszottuk le a reakciót, szobahőmérsékleten, a lúgmennyiséget mindig csökkentve, a reakcióidőt meg növelve a kezdeti 1 napról 16-ra. A feldolgozás úgy történt, hogy a megszavanyításra kiváló, vízben oldódó terméket közvetlenül, minden mosás nélkül vákuumexsiccátorban szárítottuk, kénsav felett, állandó súlyig. Az egyik így megszárított terméket még hideg alkohollal extraháltuk, eldöntendő, hogy van-e benne szabad formaldehyd, amit az alkohol kioldott volna. Az extrahálás utáni formaldehyd-meghatározás azonban változatlan értéket adott.

²⁹ *H. Franzen* és *E. Fellmer*: Journ. prakt. Chem. 95, 299 (1917).

³⁰ *Erlenmeyer*: Ann. 284, 36 (1894); 307, 79, 113 (1899); 337, 213, 307 (1904); *M. Bergmann*, *H. Ensslin* és *L. Zervas*: Ber. 58, 1034; Chem. Zbl. 1925, II. 810; *M. Bergmann* és *L. Zervas*: Ztschr. physiol. Chem. 152, 282; Chem. Zbl. 1926, I. 3060.

³¹ Journ. chem. Soc. London 1935, 210; Chem. Zbl. 1935, I. 3924.

A szobahőmérsékleten, csökkentett nyomáson szárított termékek meleg vízben jól oldódtak. A nitrogén-csökkenés arányában számítható felvett formaldehydnek csak egy része volt ledesztillálható és meghatározható. Két másik kísérletben a lúgmennyiséget egészen lecsökkentve a nitrogén-csökkenés és a meghatározható aldehid-mennyiség is kisebb lett. A termékeket nem vákuumexsiccatorban szárítottuk, hanem savanyítás nélkül alkohollal kicsapva 40–45°-on. Ezzel a termék oldhatósága is megváltozott, amennyiben vízben csak nehezen és részlegesen oldódott, sőt, a formaldehyd-meghatározásnál az előzetesen vízfürdőn oldatba vitt mennyiség egy jó része is kivált a foszforsav hozzáadásakor és, huzamos forralás után is oldatlan maradt. Az eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

Jelzés	Kazein gr.	Konc. lúg cm ³	Formalin cm ³	Reakció idő	Termelés gr.	N % csökkenés	Meghatározható formaldehyd
I.	10	15	25	1 nap	8·0	23·17 %	11·38 %
II.	10	8	25	3 "	7·8	19·48 "	12·80 "
III.	10	4	25	16 "	8·0	22·68 "	14·15 "
IV.	10	1	25	1 "	9·9		3·22 "
V.	10	1	50	1 "	9·9	16·65 "	3·64 "

A lúgmennyiség változtatása és a reakció-idő meghosszabbítása, az első három kísérlet szerint, nagy eltéréseket nem okoz. Kisebb értékeket adott a két utolsó kísérlet, ahol a kisebb lúgmennyiség, vagy inkább a 45°-os szárítás miatt a nitrogén-érték csökkenése is kisebb, a ledesztillálható formaldehyd mennyisége pedig feltűnően kicsi. Míg az első három kísérletben ez az érték a nitrogén-csökkenésnek legalább a fele, két esetben ennél jóval több, addig itt csak kb. 1/4–1/5-öd része. Ennek az eltolódásnak a kisebb lúgmennyiség oka nem lehet, mert ha így kevesebb aldehidet is tudna felvenni a kazein, a nitrogén-csökkenés és a ledesztillálható aldehid közti arány eltolódása még mindig nem lenne megmagyarázva. Megmagyarázza ellenben az arány eltolódását a termék melegítéssel való szárítása. Míg a frissen kicsapott, vagy pedig csökkentett nyomáson szárított termékek könnyen és jól oldódtak vízben, addig a melegítéssel szárítottak már csak nehezen, huzamosabb melegítésre és akkor is csak részben. Sőt, még ez a vízben nehezen oldódó rész is kicsapódott megsavanyításra, tehát ezt is csak az a kevés lúgmennyiség tartotta oldatban, ami a megsavanyítás nélküli feldolgozás folyamán bennük maradt. Ez a körülmény még élesebbé teszi a két csoport közti különbséget. Az első csoportot megsavanyítva különítettük el és vákuumexsiccatorban szárítottuk meg. Vízben mindenik elég könnyen és maradék nélkül oldódott, előzetes duzzadás után, pedig a savanyítás után lúg nem maradhatott bennük. Hamujuk is minimális. Sósav-tartalomra se lehet visszavezetni a jó oldódást, mert a sósavas savanyítással feldolgozott termékekben halogén nyomokban sem volt kimutatható. Ezzel szemben a második csoport a benne maradt minimális lúg mellett is csak nehezkiesen, s nem teljesen oldódik, jelül

annak, hogy itt az enyhe melegítés hatására részben már galalith-szerűen oldhatatlan termék keletkezett, ami formaldehidjét épp az oldhatatlansága miatt nem adja le a meghatározás folyamán még olyan mértékben sem, mint az oldhatóbb, melegítés nélküli termékek, hanem csak azoknál lényegesen kisebb mértékben. A melegítés emellett még aldehid veszteséggel is járt, legalább is erre mutat az így szárított termékek kisebb nitrogén-érték csökkenése.

Ezt bizonyítják különben a gelatinnal végzett kísérletek is. Az első, vákuumexsiccatorban szárított termékekben még 6·4 % formaldehid határozható meg. A másodikban, amelyik pontosan ugyanúgy készült, csak 45°-on száradt, már csak 2·7 %. Ugyanez a termék 4 óra hosszat 100°-on melegítve súlyának 5 %-át elvesztette, emellett a meghatározható formaldehid-tartalma is lecsökkent 2·2 %-ra. Itt pedig a lecsökkent értékek oka nem lehet a rossz oldhatóság, mert még a 100°-on szárított termék is könnyen feloldódott meleg vízben, hanem az a körülmény, amire már *Reiner*³² is rámutatott, hogy ezek a formaldehid-vegyületek labilisak. Igaz, hogy szerinte a gelatin által felvett formaldehid 100°-on mind lehasadt, ez pedig a mi megfigyeléseink szerint nem teljesen helytálló. A 45°-os, több óra hosszat tartó melegítés a formaldehid-tartalmat a kezdeti 6·4 %-ról 2·7 %-ra szállította le, a további 4 órás 100°-os melegítés csak 2·2 %-ra. Ez pedig arra mutat, hogy melegítésre ugyan hasadhat le formaldehid, de az egész mennyiségnek csak egy része, míg egy másik rész még 100°-on is állandónak bizonyult. Még a könnyebben elűzhető aldehid mennyiség is kémiaiilag kötött és nem csak adszorbeált kell hogy legyen. Fuchsin-kénessavval egyik termék sem adott pillanatnyilag vörös színeződést, akár oldott, akár pedig szilárd állapotban vizsgáltuk őket, csak hosszú percek múlva s akkor is lassan. Ha ellenben egy ilyen mintához nyomnyi szabad formalint tettünk, a színreakció pillanatnyilag bekövetkezett.

A Witte-pepton formaldehides átalakulását az teszi érdekessé, hogy a termék vízben teljesen oldhatatlan. A rossz oldási viszonyok ellenére 4·3 % formaldehidet mégis meg lehetett határozni, ami több, mint ami a hasonló feldolgozással készült kazeines és gelatinos termékekben volt. Ez arra mutat, hogy a pepton jobban reagál az aldehiddel és melegítésre sem veszít belőle annyit, mint a kazeines és gelatinos termékek. Ennek pedig csak az lehet a magyarázata, hogy a vér-fibrinből pepszines emésztéssel készült Witte peptonban több az amid-nitrogén, mint a másik két fehérjében. Ezek a szabad amino csoportok könnyebben lépnek reakcióba és makacsabban tartják vissza a megkötött aldehidet. Éppen az így megkötött formaldehid mennyiség bírja ki a 100°-os melegítést is a gelatinos vegyületben.

A formaldehides reakció kitanulmányozása után ugyanezeknek a fehérjéknek vanillinnel szemben való viselkedését vizsgáltuk meg. Itt előzetesen a vanillin aminosavakkal való viselkedését is igyekeztünk kipróbálni, aminosavul glykokollt választva. A legkülönbözőbb feltételek mellett sem tudtunk a reakció-keverékekből mást, mint

³² Kolloid-Z. 27, 195 (1920).

változatlan kiindulási anyagokat elkülöníteni. Ez összhangban van azokkal az irodalmi adatokkal, melyek szerint ilyen terméket csak egészen különleges körülmények között s többnyire csak sóik alakjában lehet előállítani. A glykokoll ebből a szempontból annyira kényes, hogy még Ba-só alakjában sem lehetett kondenzációs terméket elkülöníteni.

Ezzel szemben a fehérjék igen könnyen felvették a vanillint. Először kazeint kondenzáltunk vanillinnel, lúgos közegben. A megsavanyításra kivált, vanillinnal erősen szennyezett terméket, szárítás után, hideg alkohollal extraháltuk, hogy a feleslegben levő vanillint kioldjuk. Az így előállított termékben a jól meghatározható methoxyl alapján számított vanillin tartalom valamivel magasabb, mint ott, ahol a minimális lúggal készült terméket megsavanyítás nélkül, alkoholba öntve különítettük el. Ez utóbbiak viszont, meleg vízben oldva és az oldatot lehűtve, ferrikloridoldattal semmi színreakciót sem mutattak, míg az extrahálással tisztítottak a végén is adtak egy egészen gyenge szineződést, annak jeléül, hogy az extrahálás nem volt egészen tökéletes. A nitrogén-érték csökkenéséből számítható felvett vanillin mennyiség legnagyobb része methoxyl-alakban meg is volt határozható.

A gelatin által felvett vanillin mennyiség, különböző készítményekben elég egybevágóan 16—18 % között mozgott. Az alacsonyabb értéket az alkoholba öntéssel feldolgozott termékben kaptuk, a magasabbat ott, ahol a szárított anyagot utólag extraháltuk hideg alkohollal. A 9 órás vízfürdős melegítéssel készült termék vanillin-tartalma alacsonyabb volt, mint az ugyanolyan anyagmennyiségekből, de hidegen készülté. A Witte-pepton valamivel kevesebb vanillint vett fel, mint a gelatin és kazein. Az eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

Jelzés	Be- mérés	Vanillin	Lúg cm ³	Reakció idő	Termé- lés	N % csök- kenés	Vanillin %	Feldolgozás
k a z e i n e s k í s é r l e t e k								
I.	25 g	20 g	150, n.	24 óra	33'0 g		11'76 %	savanyítva
II.	10 "	5 "	150, "	24 "	18'0 "		16'08 "	"
III.	20 "	5 "	10, konc	24 "	16'0 "		15'69 "	"
IV.	10 "	10 "	2, "	24 "	9'5 "	14'25 %	11'02 "	s. nélkül
g e l a t i n o s k í s é r l e t e k								
I.	20 g	20 g	100, n.	24 óra	36'7 g		18'14 %	savanyítva
II.	20 "	20 "	100, "	24 "	25'0 "		18'63 "	"
III.	10 "	10 "	—	24 "	8'6 "		15'93 "	s. nélkül
IV.	10 "	10 "	—	9 melegen	9'0 "		13'09 "	"
W i t t e - p e p t o n o s k í s é r l e t e k								
I.	20 g	20 g	100, n.	24 óra	18'0 g		7'8 %	savanyítva
II.	10 "	10 "	—	24 "	7'4 "		13'04 "	s. nélkül

A termékek vízben mind jól oldódtak. Az a körülmény, hogy az alkoholos kicsapással készült termékek a ferrikloridos vanillin színreakciónak nyomát se mutatják, lehetővé teszi, hogy a fehérje és vanillin közti kapcsolódás nem az aldehid-csoport, hanem a savanyú, fenolos hidroxil-csoporton keresztül ment végbe, sószerű kapcsolódással. Ennek ellentmond ugyan a IV-es jelzésű gelatinos kísérlet, ahol 9 órai vízfürdős melegítés után kevesebb vanillint tartalmazott a termék, mint a hidegen készült. Pedig a nagy feleslegben levő, savanyú kémhatású vanillin legalább is részlegesen hidrolizálva a fehérjét az így felszabaduló amino-csoportok több vanillint köthettek volna meg. A sóképzés magában véve jobban kellett volna hogy menjen melegítve, mint hidegen s hogy éppen ennek az ellenkezője történt, az arra mutat, hogy az aldehid-csoport vesz részt a kapcsolódásban, ami labilisabb kapcsolat és éppen melege kényes és bomlékony. Ezzel azonban a sószerű kapcsolódás lehetősége megcáfolva és kizárva nincs. Ezért elvégeztük a vizsgálatokat egy olyan másik aromás aldehiddel, melynek ilyen lehetőséget nyújtó fenolos hidroxilja nincs. Erre a célra a piperonált alkalmaztuk. Benne nincs olyan jól meghatározható csoport, mint a vanillinban a methoxyl. Ezért a kapcsolás mértékét a nitrogén-csökkenés adja meg. A kazeines termékeknél ez a csökkenés 18 és fél %-os, ami nagyobb, mint a vanillin esetében s arra mutat, hogy a kazein több piperonált vett fel, mint vanillint, pedig a piperonál csak aldehid-csoportjával kapcsolódhatott. Gelatinnál a csökkenés 8,6 %-os, ami jóval kevesebb, mint a gelatin által felvett vanillin. Witte peptonnál a csökkenés 9 %-os, ami szintén valamivel kevesebb annál a vanillin mennyiség-nél, amit a lúg nélküli, II-es jelzésű készítmény vett fel.

Befejezésül megvizsgáltuk egy heterocyclusos aldehidnek, a furfurolnak a hatását is. Kazein lúgos közegben gyorsan elfeketedett furfurollal. A savanyításra kivált termék szénfekete volt és annyira oldhatatlan, hogy furfurolt nem lehetett ledesztillálni belőle. A desztillálásra, illetve meghatározásra a *Krüger-Tollens-Kröber*-féle módszer alkalmaztuk, ami tulajdonképpen pentóz meghatározásra van kidolgozva. Kazein melletti furfurollal kipróbálva majdnem kvantitatív eredményt adott, a módszer ezért magának a furfurolnak a meghatározására is alkalmazható. Egy másik, minimális lúggal készült kazeines készítmény már világos-sárga színű volt és desztillálással 4,46 % furfurolt lehetett benne meghatározni. Vízben igen jól oldódott.

A gelatinos termékekből már sokkal nehezebben ment a furfurol lehasítása. Három készítmény 1,88, 0,46 % s végül csak egy nyomnyi furfurolt adott, viszont oldhatóságuk is sorban csökkent. Mivel valószínűnek látszott, hogy itt is a rossz oldhatóság befolyásolja a meghatározást, a legutolsó termékből, melyből csak nyomokban desztillált le furfurol, meghatároztuk a nitrogént is. A kiindulási gelatinhoz mérve a nitrogén-csökkenés 4,68 %-os, ennek megfelelően ugyanennyi furfurol kellene hogy legyen abban a termékben, amelyből semmi sem jött le. Furfurol felvételre mutat különben a megváltozott oldhatóság és az anilinetacetátos pozitív színreakció is.

A Witte pepton, két külön készítményben, 3,4 és 3,2 % meg-

határozható furfurolt vett fel. A 4·15 %-os nitrogén-érték csökkenés ezzel elég jól megegyezik.

Molekulasúlyok arányában a nitrogénre eső egy mol.-nyi aldehid-mennyiségből (minden 14 %-nyi nitrogénre 1 mol. aldehid) felvettek a különböző készítmények:

	kazeines	gelatinos	peptonos
formaldehidet	1/2—1/10	1/8—1/10	1/9
vanillint	1/10	1/8—1/10	1/12—1/15
piperonált	1/7	1/17	1/17
furfurolt	1/20	1/20	1/20

Legnagyobb a felvétel tehát a formalinból, azután a vanillinból, ami a legtöbb esetben közel áll a formaldehid felvételéhez. Ennél kisebb a piperonál-felvétel, az egy kazeines terméktől eltekintve, ahol a felvétel nagyobb, mint a vanilliné. Legkisebb és közel egyforma a furfurol-felvétel.

A táblázatba felvett értékek: formaldehidre és furfurolra a desztillációval meghatározható, vanillinre a methoxylból számítható, piperonálra pedig a nitrogén-érték csökkenéséből számítható mennyiségek.

Kísérleti rész.

Formaldehides kondenzálások.

Kazein és formaldehid.

I. 10 g kazeint (Hammarsten-féle) feloldottunk 100 cm³ víz és 15 cm³ 35 %-os nátronlúg elegyében és a sárgás színű oldathoz 25 cm³ kereskedésbeli formalin-oldatot adtunk. A sárgás színű oldatot 13 cm³ koncentrált sósavval kongóra megsavanyítva a kivált fehér színű, ragacsos anyagot — az anyalúgot leöntve róla — vákuum-exsiccatorban szárítottuk meg, kénsav felett. A lassú, napokig tartó szárítás végén a terméket megtörtük. Súlya 8 g, sárgásfehér, kemény szemcsék. Meleg vízben igen lassan duzzad, majd oldódik.

Nedvesség meghatározás: 100^o-on szárítva

$$0\cdot3516 \text{ g} : 0\cdot0288 \text{ g súlyvesztés} = 8\cdot2 \% \text{ nedvesség}$$

Nitrogén meghatározás:

$$0\cdot3530 \text{ g} : 29\cdot0 \text{ cm}^3 \text{ n/10 HCl} = 11\cdot5 \% \text{ nitrogén}$$

$$\text{száraz anyagra átszámítva} = 12\cdot5 \% \quad "$$

*Formaldehid meghatározás:*³³ Mért anyagot Kjeldahl-lombikban 50 cm³ vízzel és 10—20 cm³ 50 %-os foszforsavval leöntve vízgőzt vezetünk át rajta, míg a párlat már nem adja a fuchsinkéneseavas piros aldehid-színreakciót, illetve, míg egy 2—300 cm³-es részlete már nem fogyaszt jódot. A vízgőzdesztillálás közben a Kjeldahl-lombikot kis lánggal melegítjük, hogy a folyadék fel ne híguljon

³³ H. Franzen és E. Fellmer: Journ. prakt. Chem. 95, 301 (1917).

benne. A párlat térfogatát mérve egy részét, vagy az egészet *Romijn*-szerint jodometriásan titráljuk. Mért tizednormál jóddoldatot adunk hozzá és meglúgosítjuk. 10 perc múlva sósavval megsavanyítjuk és a feleslegben levő jódot thioszulfáttal titráljuk, keményítő oldattal indikálva. $1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 jód} = 0.0015 \text{ g formaldehid}$.

1. $0.2850 \text{ g} : 1.000 \text{ cm}^3$ párlat:
 $100 \text{ cm}^3\text{-re fogy: } 1.92 \text{ cm}^3 \text{ n/10 jód} = 10.1 \% \text{ formaldehid}$.
2. $0.2710 \text{ g} : 600 \text{ cm}^3$ párlat:
 $100 \text{ cm}^3\text{-re fogy: } 3.25 \text{ cm}^3 \text{ n/10 jód} = 10.8 \% \text{ formaldehid}$.
 Közéérték: 10.45% ; száraz anyagra átsz. = 11.38% .

A terméket $50\text{--}50 \text{ cm}^3$ alkohollal rázattuk pár óra hosszat, majd elkülönítve alkohollal mostuk. A második hideg rázatás után megszáritottuk.

Formaldehid meghatározás:

- $0.2520 \text{ g} : 600 \text{ cm}^3$ párlat:
 $100 \text{ cm}^3\text{-re fogy: } 2.83 \text{ cm}^3 \text{ n/10 jód} = 10.1 \% \text{ formaldehid}$.

II. 10 g kazein, 80 cm^3 víz, 8 cm^3 koncentrált nátronlúg, 25 cm^3 formalin. Három napig szobahőmérsékleten tartottuk, majd 8 cm^3 konc. sósavval megsavanyítva (kongó) a kivált fehér anyagot vákuum-exsiccatorban szárítottuk, kénsav felett. Megtörve 7.8 g , az I-es termékhez hasonló.

Nedvesség meghatározás:

$$0.3870 \text{ g} : 0.2774 \text{ g súlyveszteség} = 7.1 \%$$

Nitrogén meghatározás:

$$0.2252 \text{ g} : 19.6 \text{ cm}^3 \text{ n/10 HCl} = 12.2 \%$$

$$\text{száraz anyagra átszámítva} = 13.1 \%$$

Formaldehid meghatározás:

1. $0.2770 \text{ g} : 500 \text{ cm}^3$ párlat:
 $100 \text{ cm}^3\text{-re fogy: } 4.36 \text{ cm}^3 \text{ n/10 jód} = 11.8 \% \text{ formaldehid}$.
2. $0.2470 \text{ g} : 500 \text{ cm}^3$ párlat:
 $100 \text{ cm}^3\text{-re fogy: } 3.94 \text{ cm}^3 \text{ n/10 jód} = 12.0 \% \text{ formaldehid}$.
 Közéértékben = 11.9% ; száraz anyagra átsz. = 12.8% .

III. 10 g kazein, 70 cm^3 víz, 4 cm^3 konc. nátronlúg, 25 cm^3 formalin. 16 nap szobahőmérsékleten. 5 cm^3 konc. sósavas savanyítás, szárítás vákuumexsiccatorban kénsav felett. Porrá törve 8 g . Halogén (klorid vagy sósav) nincs benne.

Nedvesség meghatározás:

$$0.4036 \text{ g} : 0.0306 \text{ g súlyveszteség} = 7.6 \%$$

Hamu meghatározás:

$$0.3230 \text{ g} : 0.0062 \text{ g maradék} = 1.92 \%$$

Nitrogén meghatározás:

3.805 mg : 0.387 cm³ N : 20°, 745.9 mm = 11.63 %.

száraz anyagra átszámítva = 12.58 %.

Formaldehid meghatározás:

1. 0.2880 g : 500 cm³ párlat:

100 cm³-re fogy: 4.91 cm³ n/10 jód = 12.8 % formaldehid.

2. 0.2462 g : 500 cm³ párlat:

100 cm³-re fogy: 4.26 cm³ n/10 jód = 13.0 % formaldehid.

Középértékben = 12.9 %; száraz anyagra átsz. = 14.15 %.

IV. 10 g kazeint beadagoltunk 20 cm³ víz és 15 cm³ metilalkohol elegyébe és üvegbottal egyenletesen átkeverve 5 cm³ vízzel hígított 1 cm³ konc. nátronlúgot adtunk hozzá. Kevergetve lassan az egész feloldódott. A világos-sárgás oldathoz 25 cm³ formalint adva elkevertük. Hamar kocsonyás lett, üvegbottal kevergetve morzsákra törik szét. Másnapig szobahőmérsékleten tartottuk. 300 cm³ alkoholba öntve és az alkoholt párszor leöntve és friss alkohollal cserélve, üvegbottal nyomkodtuk. A leöntött első alkoholos anyalúgból további kiválás napok múlva sem mutatkozott. A fehéres-áttetsző rögöket másnap vászonnal fedett porcellán szűrőn elkülönítve és alkohollal mosva 40—45°-on szárítottuk. Mozsárban megtörve gyengén sárgás színű por, súlya 9.9 g.

Formaldehid meghatározás (desztillálás közben az anyag nem oldódik, csomókba tapad össze):

0.4990 g 300 cm³ párlat: 10.16 cm³ n/10 jód

további 200 " " 0.32 " " "

" 200 " " 0.23 " " "

összesen 700 cm³ párlat: 10.71 cm³ n/10 jód = 3.32 %.

V. 10 g kazein, 20 cm³ víz + 15 cm³ metilalkohol, 5 cm³ víz + 1 cm³ konc. nátronlúg, az oldathoz 50 cm³ formalin. Feldolgozás, mint a IV-es jelzésű termék esetében. 40—45°-on szárítva 9.9 g.

Formaldehid meghatározás (nem oldódik, mint fent):

a) 0.9994 g 300 cm³ párlat: 23.28 cm³ n/10 jód

további 300 " " 0.69 " " "

" 250 " " 0.25 " " "

összesen 850 cm³ párlat: 24.22 cm³ n/10 jód = 3.64 %.

b) A bemért anyagot 50 cm³ vízzel leöntve vízfürdőn melegítettük 1/2 óra hosszat. Egy része oldódott, egy része azonban csak duzzadt, kocsonyás lett. A foszforsav hozzáadásakor erős kiválás mutatkozott, forralás alatt csomókba állt össze és végig nem oldódott.

0.2030 g 300 cm³ párlat: 4.92 cm³ n/10 jód = 3.65 %.

további 300 " " 0.0 " " "

Nitrogén meghatározás:

3.425 mg 0.402 cm³ N : 17.5°, 747 mm = 13.56 %.

A kazein-formaldehides kondenzációban kapott anyagok mind oldódnak meleg vízben, előzetes duzzadás után, még pedig az I., II. és III. jelzésű termékek, melyek víztartalmúak még, sokkal könnyebben, mint a IV. és V. jelzésű két anyag, melyek az alkoholos feldolgozás és az állandó súlyig való szárítás folytán nedvességmentesek, nehezebben és csak részben oldódnak. A lehűtött oldatok fuchsin-kénessavval lassan, kb. tíz perc alatt adják a formalinra is jellegzetes piros aldehid-színreakciót. Ugyanezt a reakciót megkapjuk úgy is, ha a szilárd anyagokat leöntjük hideg vízzel és hozzáadjuk a fuchsin-reagenst, de sokkal lassabban és először az anyag szemcséi vörösdnek meg s csak később az oldat, amikor az anyag egy része már oldódni kezd.

Gelatin és formaldehid.

I. 10 g gelatint pár óra hosszat 50 cm³ vízzel duzzasztva, majd vízfürdőn melegítve oldottunk. Az oldatot lehűtve 25 cm³ formalint adtunk hozzá. Másnap a bekocsonyásodott oldatot alkoholba öntve a kivált nyálkás, ragadós anyagot minden mosás nélkül vákuum-exsiccátorban szárítottuk meg. Megtörve 8 g, szürkés-fehér, homokszerűen szemcsés anyag.

Formaldehid meghatározás:

0.3050 g : 500 cm³ párlat:

100 cm³-re fogy: 2.6 cm³ n/10 jód = 6.4 % formaldehid.

II. Mint I., de 45^o-on szárítva. 9.3 g szürkés-fehér rögök. Vízzel melegítve duzzad, majd oldódik. A lehűtött oldat fuchsin-kénessavval lassan vörös színeződést ad. A hideg vízzel leöntött anyag ugyanezt a reakciót adja, de sokkal lassabban és először a szilárd anyag színeződik, az oldat csak később, amikor a termék már megduzzadt, egy része pedig oldatba ment.

Formaldehid meghatározás:

0.2004 g : 850 cm³ párlat:

Az egészre fogy: 3.69 cm³ n/10 jód = 2.76 % formaldehid.

Nedvesség: 100^o-on állandó súlyig szárítva.

1.0046 g : 0.0508 g súlyvesztesség = 5.05 %.

Formaldehid meghatározás a 100^o-on szárított anyagból:

0.9538 g 300 cm³ párlat: 14.0 cm³ n/10 jód

további 300 " " 0.24 " " "

összesen 600 cm³ párlat: 14.24 cm³ n/10 jód = 2.2 %.

A termék a meghatározás alatt jól oldódott.

Witte-pepton és formaldehid.

10 g Witte-pepton 25 cm³ vízzel leöntve vízfürdőn melegítettük. Kevergetés közben kb. 1/2 óra alatt oldatba ment. A sárgás-barna oldatot lehűtve 25 cm³ formalint adtunk hozzá. Azonnal тұrószerű,

szürkés-sárga anyag vált ki. Vízzel melegén sem oldja. Másnap az egészet 300 cm³ vízbe öntöttük. Az oldat tejszerű lett. Másnap a leülepedett túrós anyagról leöntöttük az anyalúgot és friss vízzel cserélve átdolgoztuk vele. A víz-cserét és átdolgozást többször megismételve, pár nap múlva a terméket elkülönítettük, vízzel mostuk és 45°-on szárítottuk. 5·5 g szürkés-sárga anyag, homokszerűen szemcsés. Vízzel melegítve a szemcsék egész kicsit duzzadnak, de nem oldódnak hosszabb idő alatt sem. Lehűtve fuchsin-kénassavval megpirosodik az oldat. A szilárd anyag hideg vízzel leöntve ezt a reakciót sokkal lassabban adja, először a szemcsék pirosodnak meg és csak jóval később az oldat is.

Formaldehid meghatározás:

1. 2·0010 g 300 cm³ párlat: 56·20 cm³ n/10 jód
 további 200 " " 1·25 " " "
 összesen 500 cm³ párlat: 57·45 cm³ n/10 jód = 4·30 %.
2. 0·3942 g 300 cm³ párlat: 11·73 cm³ n/10 jód
 további 200 " " 0·00 " " "
 összesen 500 cm³ párlat: 11·73 cm³ n/10 jód = 4·47 %.

Vanillines kondenzációk.

Glykokoll és vanillin.

Lúgos vizes oldatban nem ment végbe reakció se hidegen, se forralva. Vízben oldott glykokoll és alkoholban oldott vanillin sem reagált egymással lúg nélkül, se hidegen, se forralva.

Kazein és vanillin.

I. 25 g kazeint 250 cm³ víz és 150 cm³ normál nátronlúg elejében, 20 g vanillint pedig 100 cm³ nátronlúgban feloldva, a két oldatot összeöntöttük. Szobahőmérsékleten, 24 óra alatt semmi változás sem mutatkozott. 30 cm³ konc. sósavval kongóra savanyítva sárgás színű, ragacsos anyag vált ki. Kis mintája vízben oldódott, sósavval újra kicsapódott. Ezért, az anyalúgot leöntve, csak igen kevés vízzel gyúrtuk át, majd ezt is leöntve, vákuumexsiccátorban szárítottuk kénsav felett. Mozsárban megtörve sárga színű, homokszerű, kemény szemcsék. Termelés 33 g.

Methoxyl meghatározás:

$$0·2220 \text{ g} : 0·1320 \text{ g AgJ} = 7·85 \% \text{ methoxyl,} \\ = 38·48 \% \text{ vanillin.}$$

A száraz termékből 10 g-ot 100 cm³ alkohollal leöntve, rázógépen ráztuk 1 óra hosszat, majd elkülönítve és kevés alkohollal mosva, az eljárást megismételtük. A kétszer kirázott és megszáritott termék *methoxyl-tartalma*:

$$0·4500 \text{ g} : 0·0831 \text{ g AgJ} = 2·44 \% \text{ methoxyl,} \\ = 11·96 \% \text{ vanillin.}$$

További 4 alkoholos kirázás után:

$$\begin{aligned} 0.4000 \text{ g} : 0.0730 \text{ g AgJ} &= 2.35 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 11.52 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Újabb, hatszori alkoholos ráztatás után:

$$\begin{aligned} 0.4150 \text{ g} : 0.0754 \text{ g AgJ} &= 2.40 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 11.76 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

II. 10 g kazein, 150 cm³ víz, 150 cm³ normál nátronlúg, 5 g vanillin. Lassan feloldódott. Az oldatot másnap 15 cm³ konc. sósavval megsavanyítva, barnás-sárga színű ragacsos anyag vált ki. Vákuumexsiccátorban megszárítva és megtörve, 18 g.

A változatlan vanillint hideg alkohollal ráztatva igyekeztünk eltávolítani. Három kirázás után:

$$\begin{aligned} 0.3120 \text{ g} : 0.0756 \text{ g AgJ} &= 3.12 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 15.29 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

További háromszori alkoholos kirázás után:

$$\begin{aligned} 0.3670 \text{ g} : 0.0910 \text{ g AgJ} &= 3.28 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 16.08 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

III. 20 g kazein, 150 cm³ víz + 10 cm³ konc. nátronlúg, 5 g vanillin. Másnap a változatlan oldatot 10 cm³ konc. sósavval megsavanyítva a kivált ragacsos anyagot kevés vízzel átdolgozva és a vizet leöntve 300 cm³ alkohollal gyúrtuk át. A termék egy kis része oldódott az alkoholban. Az alkoholos kezelés folyamán darabossá vált terméket elkülönítve alkohollal mostuk és vákuumexsiccátorban szárítottuk. Súly 16 g.

Methoxyl meghatározás:

$$\begin{aligned} 0.4780 \text{ g} : 0.1810 \text{ g AgJ} &= 5.0 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 24.51 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Hideg alkohollal kétszer egymásután átrázta:

$$\begin{aligned} 0.5510 \text{ g} : 0.1336 \text{ g AgJ} &= 3.20 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 15.69 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

IV. 10 g kazeint 25 cm³ víz és 15 cm³ metilalkohol elegyével jól elkeverve 2 cm³ konc. lúgot adtunk hozzá. Kevergetve lassan, órák alatt oldatba megy. A világos-sárga színű oldatba 10 g vanillint adagoltunk. Kevergetve hamar oldatba ment, az oldat színe vöröses. Másnap 300 cm³ alkoholba öntve a kivált ragacsos anyagot eldolgoztuk. Leöntve róla az anyalúgot és friss alkohollal cserélve elég hamar szétment. Az alkohol-cserét addig folytattuk, míg kis kémcső-mintája nem adta már vasklorid-oldattal a jellegzetes vanillin-színreakciót. A terméket elkülönítve és alkohollal mosva előbb vákuumexsiccátorban szárítottuk, majd 40–50°-on. 9.5 g, könnyen szétdőrsölhető, kanári-sárga por.

Vízben melegítésre könnyen oldódik, az oldat színe alig sárgás. A lehűtött oldat ferriklorid-oldattal színreakciót nem ad, ha ellenben az oldathoz vanillint teszünk, azonnal megkapjuk a jellegzetes színt.

Methoxyl meghatározás:

$$\begin{aligned} 8.130 \text{ mg} : 1.385 \text{ mg AgJ} &= 2.25 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 11.02 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Nitrogén meghatározás:

$$3.855 \text{ mg} : 0.467 \text{ cm}^3 \text{ N} : 18.5^0, 747 \text{ mm} = 13.95 \%.$$

Gelatin és vanillin.

I. 20 g vanillint 100 cm³ normál nátronlúgban oldva 20 g gelatint adtunk hozzá és hidegen addig kevergettük, amíg feloldódott benne. Az oldatot másnap 10 cm³ konc. sósavval megsavanyítva rózsaszínű, ragacos anyag vált ki. Víz elég jól oldja, ezért csak kevés vízzel dolgoztuk át és utána vákuumexsiccatorban szárítottuk meg. Porrá törve 36.7 g, sárgás-rózsaszínes anyag. Vízben melegítve könnyen oldódik, a lehűtött oldat ferrikloriddal erős vanillin-színreakciót mutat.

Methoxyl meghatározás:

$$\begin{aligned} 0.2186 \text{ g} : 0.1580 \text{ g AgJ} &= 9.55 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 46.81 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

10 g terméket 100—100 cm³ alkohollal leöntve rázógépen ráztuk. Kétszeri kirázás után ferrikloriddal alig ad színreakciót.

Methoxyl meghatározás:

$$\begin{aligned} 0.4830 \text{ g} : 0.1320 \text{ g AgJ} &= 3.61 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 17.7 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Alkohollal való ötszöri kirázás után:

$$\begin{aligned} 0.4760 \text{ g} : 0.1334 \text{ g AgJ} &= 3.7 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 18.14 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Nyolcszor kirázva:

$$0.4500 \text{ g} : 0.1260 \text{ g AgJ} = 3.7 \% \text{ methoxyl.}$$

II. 20 g vanillin + 100 cm³ n.-nátronlúg + 20 g gelatin. 10 cm³ konc. sósav. A kivált rózsaszínű anyagról leöntöttük az anyalúgot és alkohollal dolgoztuk át. Az átdolgozást friss alkohollal megismételve, a terméket elkülönítettük és alkohollal mosva vákuumexsiccatorban szárítottuk meg. Súlya 25 g.

Methoxyl meghatározás:

$$\begin{aligned} 0.3980 \text{ g} : 0.1266 \text{ g AgJ} &= 4.2 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 20.59 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Alkohollal kétszer kirázva:

$$\begin{aligned} 0.4600 \text{ g} : 0.1324 \text{ g AgJ} &= 3.8 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 18.63 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Még kétszeri kirázás után:

$$0.4528 \text{ g} : 0.1300 \text{ g AgJ} = 3.79 \% \text{ methoxyl.}$$

III. 10 g gelatint 10 cm³ vízzel leöntve pár óra hosszat duzzasztottuk, majd vízfürdőn melegítettük. Közben, pár részletben, összesen 30 cm³ glycerint adtunk hozzá. Kevergetés közben kb. 1/2 óra alatt oldatba ment. A meleg oldathoz 10 g vanillint adagoltunk. Gyorsan oldatba ment, az oldódást 5 cm³ metilalkohollal segítettük elő. A vöröses színű oldatból, lehűlve, vanillin-kristályok váltak ki. Másnap, vízfürdőn felmelegítve, újra oldatba mentek. Az oldatot — még langyosan — 300 cm³ alkoholba öntöttük. Szürkés színű, ragacsos anyag vált ki, alkohol-cserével szét nyomkodva, lassan nagyobb darabokra ment szét. Az alkohol-megújításnál már a második mennyiség nem adott ferrikloriddal színreakció.

A darabos termék másnap leszívva és 45°-on állandó súlyig szárítva szürkés, azbesztszerű, morzsolható. Az eredetileg nagyobb darabok a széleken kissé elsárgultak szárítás közben. Mozsárban eldörzsölve sárgás árnyalatú fehér por, súlya 8.6 g. Vízzel melegén oldja, a lehűlt oldat ferrikloriddal színreakciónak nyomát se mutatja.

Methoxyl meghatározás:

$$\begin{aligned} 8.600 \text{ mg} : 2.175 \text{ mg AgJ} &= 3.34 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 16.37 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 6.505 \text{ mg} : 1.600 \text{ mg AgJ} &= 3.25 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 15.93 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

IV. 10 g gelatin 40 cm³ vízzel duzzasztva, majd vízfürdőn oldva, hozzá 10 g vanillin és 23 cm³ glycerin. Melegen vöröses oldat. Vízfürdőn melegítettük 9 óra hosszat, ez alatt színe nem változott. A meleg oldatot 300 cm³ alkoholba öntve a kivált ragacsos anyagot a III. jelzésű kísérletnél leírt módon dolgoztuk fel. 45°-on megszáritva 9 g. A sárgás színű anyag nagyobb része azbesztszerűen szálas rög, kis része por. Oldhatósága és ferriklorid reakciója azonos a III-as termékével.

Methoxyl meghatározás:

$$\begin{aligned} 7.515 \text{ mg} : 1.520 \text{ mg AgJ} &= 2.67 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 13.09 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

Witte-pepton és vanillin.

I. 20 g vanillint 100 cm³ normál nátronlúgban oldva 20 g peptont adagoltunk bele. Üvegbottal kevergetve lassan oldatba ment. Az oldatot másnap 10 cm³ konc. sósavval megsavanyítva a kivált fehér terméket elkülönítve alkohollal mostuk és vákuumexsiccátorban szárítottuk. Termelés 18 g, sárgás por.

Alkohollal kétszer átrázva:

$$\begin{aligned} 0.4600 \text{ g} : 0.0556 \text{ g AgJ} &= 1.6 \% \text{ methoxyl,} \\ &= 7.8 \% \text{ vanillin.} \end{aligned}$$

II. 10 g Witte-peptont 25 cm³ vízben oldottunk, vízfürdőn. A meleg oldathoz 10 g vanillint és 20 cm³ glycerint tettünk. Hamar oldódott. A vöröses oldat lehűlve lassan zavaros lett, másnapra sok

tűalakú vanillin-kristály volt benne. Az egészet 300 cm³ alkoholba öntve sárgás, porszerű anyag vált ki. Az alkoholt párszor megújítva rajta, jól elkevertük. Amikor az alkoholos mosófolyadék ferriklorid oldattal vanillin színreakciót már nem adott, leszivattuk, alkohollal mostuk és 45°-on szárítottuk. 7·4 g sárgás színű, tapadós por egy része a feldolgozás folyamán veszendőbe ment. Víz hidegen oldja, az oldat zavaros, enyhe melegítésre tiszta oldat, lehűlve újra zavaros. Ferrikloriddal vöröszödik, de a vanillinra jellemző színreakciónak nyoma sincs.

Methoxyl meghatározás:

$$6\cdot455 \text{ mg} : 1\cdot300 \text{ mg AgJ} = 2\cdot66 \% \text{ methoxyl,} \\ = 13\cdot04 \% \text{ vanillin.}$$

Piperonálos kondenzálások.

Kazein és piperonál.

I. 10 g kazeint 20 cm³ vízzel alaposan átdolgozva 2 cm³ konc. nátronlúgot és 10 cm³ alkoholt adtunk hozzá. Üvegbottal kevergetve lassan oldatba ment. A sárgás színű oldathoz 20 cm³ meleg alkoholban oldott 10 g piperonált adtunk és a keletkező fehéres zavarodást 10 cm³ alkohollal és 5 cm³ vízzel oldottuk fel. A tiszta oldatot másnap 300 cm³ alkoholba öntve a kivált terméket párszor átgyúrtuk. Pár óra múlva az anyalúgot leöntve friss alkohollal dolgoztuk át. Leszivatva alkohollal mostuk és vákuumexsiccátorban, majd szárítószekrényen, 45—50°-on szárítottuk. Sárgás színű por, 8·2 g.

Vízzel melegítve előbb duzzad, majd sárgás színnel oldódik. Lehűtve is oldatban marad.

Nitrogén meghatározás:

$$3\cdot395 \text{ mg} : 0\cdot384 \text{ cm}^3 \text{ N} : 17\cdot5^0, 757\cdot25 \text{ mm} = 13\cdot24 \% \text{ N.}$$

II. 10 g kazein + 20 cm³ víz + 10 cm³ metilalkohol + 2 cm³ konc. lúg. Az oldatba 30 cm³ metilalkoholban oldott 10 g piperonált öntöttünk. A teljesen tiszta oldatot másnap 300 cm³ alkoholba öntöttük. További feldolgozás, mint az I-es jelzésű termékénél. 8·4 g sárgás színű por. Oldhatósága azonos az előző termékével.

Nitrogén meghatározás:

$$3\cdot390 \text{ mg} : 0\cdot387 \text{ cm}^3 \text{ N} : 18\cdot5^0, 755 \text{ mm} = 13\cdot28 \%.$$

Gelatin és piperonál.

10 g gelatint 10 cm³ vízzel leöntve pár óra hosszat duzzasztottuk, majd vízfürdőn melegítve 2—3 részletben összesen 30 cm³ glycerint adtunk hozzá. Üvegbottal kevergetve kb. 1/2 óra alatt oldódott. A meleg oldatba 10 g piperonált adagoltunk és az erős, tejszerű zavarodást 5 cm³ metilalkohollal vittük oldatba. Lehűlve kicsit zavaros oldat, lassan kocsonyásan megszilárdul. Másnap vízfürdőn felmelegítve a vastagon folyó oldatot 300 cm³ alkoholba öntöttük. A kivált gumiszerű ragacsos anyagot — az alkoholt párszor meg-

újítva rajta — üvegbottal alaposan átgyúrtuk. Lassan szétment. Elkülönítve és alkohollal mosva 45–50°-on szárad. Azbesztszerűen szálas, szürkés-fehér rögök, kis részük gumiszerű, ez nehezebben szárad. 10·6 g. Vízben melegítésre lassan duzzad, majd oldatba megy. Az oldat szintelen.

Nitrogén meghatározás:

$$3\cdot470 \text{ mg} : 0\cdot438 \text{ cm}^3 \text{ N} : 19^\circ, 144\cdot8 \text{ mm} = 14\cdot46 \text{ \%}$$

Witte-pepton és piperonál.

10 g Witte-peptont 25 cm³ vízben oldottunk, vízfürdőn. A sárga színű meleg oldatba 10 g piperonált és 20 cm³ glycerint adtunk. Melegen tejszerű emulzió keletkezett. Apró részletekben addig adtunk hozzá metilalkoholt, míg feloldódott. Ehhez 30 cm³ kellett. Szürkés-sárga színű oldat, lehűlve kicsit megzavarosodik. Másnapra az aljára pár piperonál kristály vált ki. 300 cm³ alkoholba öntve porszerűen vált ki. Alkoholt cserélve átdolgoztuk.

Leszívítás után alkohollal mostuk és 45°-on szárítottuk. Súly 7·4 g, fehér, laza por. A szűrés- és mosásnál egy része elveszett. Hideg vízben zavarosan, melegen tisztán oldódik.

Nitrogén meghatározás:

$$2\cdot700 \text{ mg} : 0\cdot353 \text{ cm}^3 \text{ N} : 17^\circ, 746\cdot9 \text{ mm} = 15\cdot12 \text{ \%}$$

Furfurolos kondenzálások.

Kazein és furfurol.

I. 10 g kazeint 75 cm³ víz- és 75 cm³ normál nátrólúgban oldva a világos-sárga oldathoz 10 g desztillált, alig sárgás színű furfurolt adtunk. Az oldat színe hamar sötétül, majd egészen fekete lesz. Másnap híg sósavval kongóra megsavanyítva a kivált fekete színű ragadós anyagot friss vízzel gyúrtuk át, majd elkülönítve és vízzel mosva 45–50°-on szárítottuk. 9 g szénfekete, nagy rögökből álló anyag, törni alig lehet. Vízben melegen sem oldódik.

Furfurol meghatározás: Krüger-Tollens-Kröber-féle floroglucinos módszer.

0·5012 g: a párlatban furfurol nincsen. A forralás folyamán az anyag teljesen oldatlan maradt.

II. 10 g kazeint 20 cm³ víz és 15 cm³ metilalkohol elegyében adagolva átnedvesítettük, majd 5 cm³ vízzel hígított 1 cm³ konc. nátrólúgot öntöttünk hozzá. Üvegbottal kevergetve hamar oldatba ment. A világos sárga színű oldathoz 10 g furfurolt öntve tiszta oldat. Másnapra alig sötétedett egy árnyalattal. 300 cm³ alkoholba öntve nagyobb, vastagabb szálakban válik ki. Friss alkohollal gyúrva lassankint szétmegy. Vákuumexsiccátorban, majd 50°-on szárítva *világos sárga*, jól porítható termék, súlya 9 g. Meleg vízben sárga színnel oldódik, a lehűlt oldatból híg anilin-acetát oldattal fehér pelyhes kiválás, lassan piros lesz.

Furfurol meghatározás:

$$2\cdot0000 \text{ g} : 0\cdot1666 \text{ g floroglucid} = 0\cdot0892 \text{ g furfurol} = 4\cdot46 \text{ \%}$$

Gelatin és furfurool.

I. 10 g gelatint 70 cm³ vízzel pár óráig duzzasztva, majd vízfürdőn feloldva, a lehűlt oldathoz 10 g furfurolt adagoltunk és 10 cm³ alkohollal vittük oldatba. A világos sárga oldatot másnap 300 cm³ alkoholba öntöttük. Nyúlós, ragadós kiválás. Az alkoholt frissel kicserélve és nyomkodva lassan megszilárdult. Másnap leszívatta, alkohollal mosva és vákuumexsiccátorban szárítva szürkés árnyalatú, taplószerű darabok, súlya 8·8 g. Meleg víz könnyen oldja, a lehűlt oldat anilin-acetát oldattal hosszabb idő múlva piros színreakciót mutat.

Furfurool meghatározás:

$$1\cdot0550 \text{ g} : 0\cdot0328 \text{ g floroglucid} = 0\cdot0198 \text{ g furfurool} = 1\cdot88 \text{ } \%$$

II. 10 g gelatint 10 cm³ vízzel pár óra hosszat duzzasztva vízfürdőn melegítettük, közben 2—3 részletben összesen 30 cm³ glycerint öntöttünk hozzá. Üvegbottal kevergetve kb. 1/2 óra alatt oldatba ment. A meleg oldatba 10 g furfurolt adagoltunk és a keletkező emulziót 5 cm³ metilalkohollal oldottuk. Sárgás színű oldat, lehűlve kocsonyaszerűen beáll. Színe másnapra vöröses lett. Vízfürdőn felmelegítve a vöröses oldatot 300 cm³ alkoholba öntöttük. Sárgásbarna ragacos kiválás, friss alkohollal gyúrtuk át. Többszöri alkoholcsere és hosszas gyúrás után lassan szétment. 3 nap múlva leszívatta és alkohollal mosva 45—50°-on szárítottuk. 9·4 g sárgásbarna, azbeszt-szerű szálás anyag. Meleg vízben egy része sárga színnel oldódik. Az oldat lehűtve anilin-acetát oldattal csak igen lassan színeződik halvány rózsaszínűre.

Furfurool meghatározás: a bemért anyag a meghatározás alatt oldódik, a párlat kis kémcsőmintája anilinacetátos színreakciót nem ad.

$$1\cdot9990 \text{ g} : 0\cdot0152 \text{ g floroglucid} = 0\cdot0092 \text{ g furfurool} = 0\cdot46 \text{ } \%$$

III. 10 g gelatin + 50 cm³ víz + 10 g furfurool + 5 cm³ metilalkohol. Sárgás oldat, lehűtve kocsonyás kis kiválással. Másnap vízfürdőn felmelegítve 300 cm³ alkoholba öntöttük. Feldolgozás és szárítás, mint a II-es jelzésű termékénél. 9 g, az előbbihez hasonló, de valamivel világosabb termék. Meleg vízben hosszú idő alatt is csak kis része oldódik. Az anyag nagy része csak meglágyul és kenőcs-szerű lesz. Lehűtve anilin-acetáttal hosszú idő alatt piros színeződés.

Furfurool meghatározás:

2·0036 g: a párlat floroglucinnal zöldül, csapadék csak igen kevés válik ki.

Nitrogén meghatározás:

$$2\cdot980 \text{ mg} : 0\cdot389 \text{ cm}^3 \text{ N} : 17\cdot5^\circ, 147 \text{ mm} = 15\cdot08 \text{ } \%$$

Witté-pepton és furfurool.

I. 10 g Witté-pepton 50 cm³ vízben oldottunk fel, vízfürdőn. A lehűlt oldatba 10 g furfurolt adagoltunk és a keletkező emulziót 10 cm³ alkohollal vittük oldatba. A sárgás oldatot másnap 300 cm³

alkoholba öntve a kivált porszerű anyagot elkülönítettük, alkohollal mostuk és vákuumexsiccatorban szárítottuk. 6 g citromsárga porszerű termék, víz melegen jól oldja, de az oldat zavaros. A lehűtött oldat anilinetáttal igen lassan színeződik, rózsaszín, majd végül piros lesz.

Furfurol meghatározás:

$$0.5310 \text{ g} : 0.0300 \text{ g floroglucid} = 0.0182 \text{ g furfurol} = 3.43 \text{ \%}$$

II. 10 g Witte-pepton + 40 cm³ víz + 10 g furfurol + 10 cm³ metilalkohol. Vöröses oldat, lehűtve kicsit opalizál, de emulzió, vagy kiválás nincs. Másnap 300 cm³ alkoholba öntve citromsárga porszerű kiválás. A sárga színű anyalúgot leöntve az anyagot párszor friss alkohollal kevertük át. 2 nap múlva leszivatva alkohollal mostuk és 45–50°-on szárítottuk. 7 g sárgás por. Vízben hidegen is jól oldódik, az oldat zavaros. Melegítve pár hely kivételével oldatba megy, az oldat sárga színű, tiszta. Lehűtve anilinetáttal igen lassan színeződik, végül piros lesz.

Furfurol meghatározás:

$$2.0040 \text{ g} : 0.1206 \text{ g floroglucid} = 0.0653 \text{ g furfurol} = 3.26 \text{ \%}$$

Nitrogén meghatározás:

$$2.445 \text{ mg} : 0.341 \text{ cm}^3 \text{ N} : 20^\circ, 745.4 \text{ mm} = 15.93 \text{ \%}$$

A kiindulási anyagok vizsgálata.

Kazein: Hammarsten-féle, poralakú kazein.

Nedvesség: 100°-on állandó súlyig szárítva

$$1.0256 \text{ g} : 0.0864 \text{ g súlyvesztés} = 8.43 \text{ \%}$$

Nitrogén:

$$1. 0.1744 \text{ g} : 18.58 \text{ cm}^3 \text{ n/10 sav} = 14.9 \text{ \%}$$

$$2. 0.1576 \text{ g} : 16.97 \text{ cm}^3 \text{ n/10 sav} = 14.93 \text{ \%}$$

$$\text{száraz anyagra átszámítva} : = 16.27 \text{ \%}$$

Gelatin: ezüst nyomású gelatin lemezek.

Nedvesség:

$$1.0306 \text{ g} : 0.1202 \text{ g súlyvesztés} = 11.65 \text{ \%}$$

Nitrogén: a szárított anyagból:

$$4.053 \text{ mg} : 0.5595 \text{ cm}^3 \text{ N} : 19^\circ, 744.8 \text{ mm} = 15.82 \text{ \%}$$

Witte-pepton:

Nedvesség:

$$1.0254 \text{ g} : 0.0702 \text{ g súlyvesztés} = 6.48 \text{ \% nedvesség}$$

Nitrogén:

$$0.1454 \text{ g} : 16.15 \text{ cm}^3 \text{ n/10 sav} = 15.54 \text{ \%}$$

$$\text{száraz anyagra átszámítva} = 16.62 \text{ \%}$$

Vakpróba a furfurol-meghatározáshoz.

$$2 \text{ g kazein} + 0.1011 \text{ g furfurol} : 0.1766 \text{ g floroglucid} = 0.094 \text{ g furfurol} = 93 \text{ \%}$$

Reaktionen der Eiweißstoffe mit Aldehyden.

Im Laufe der Arbeit wurden die Derivate von Eiweißstoffen mit verschiedenen Aldehyden dargestellt. Wir unterwarfen die Lösungen von Casein, Gelatine und Wittepepton der Reaktion mit Formaldehyd, Vanillin, Piperonal und Furfurol. Die Derivate des Caseins wurden in Gegenwart wechselnder — jedoch vorwiegend minimaler — Mengen Alkali die der anderen Eiweißstoffe in Alkalifreiem Medium dargestellt.

Das Casein band — in Gegenwart verschiedener Mengen Alkali — im Durchschnitt 20 % Formaldehyd und aus dieser Aldehydmenge konnte im phosphorsaurem Medium (nach Franzen und Fellner) etwa die Hälfte als Formaldehyd abdestilliert werden, bei einem Präparat welches in Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Bei den durch Erwärmen getrockneten Präparaten konnte in Folge verringerter Löslichkeit nur mehr $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ obiger Menge abdestilliert werden.

Das Produkt aus Gelatine und Formaldehyd weist auf Erwärmung ähnliche Veränderung auf. Es war jedoch möglich Formaldehyd auch nach dem Trocknen bei 100° bis zu 2 % abzudestillieren.

Aus dem Witte Pepton konnte 4.5 % Formaldehyd abdestilliert werden.

Von den Produkten des Vanillins enthielt das mit Casein 11—15 %, das mit Gelatine 16—18 % und jenes mit Witte Pepton 13 % Vanillin. Von den Piperonalderivaten enthielt das Caseinprodukt 18 %, das mit Gelatine 8 % und jenes mit Witte Pepton 9 % Aldehyd. Vom Furfurol nahm das Casein 4.5 %, die Gelatine 4.6 % und das Witte Pepton 3.5—4 % auf.

Die dargestellten Aldehydderivate — selbst jene mit Formaldehyd — sind stabil. Jedoch verändert sich ihre Löslichkeit nach dem Erwärmen. In Folge dessen kann bei der Bestimmung mittels Phosphorsäure nur ein Teil des abdestillierbaren Aldehyds abgespalten werden.

Z. Czürös u. L. Turai Lichtig.

Vizsgálatok cserzőanyagoknak enyvvel való kicsapásáról.

Tóth Gézá-tól.

— Az Első Pécsi Bőrgyár R.-T. laboratóriumában készült dolgozat. —

Érk. 1939. IV. 13.

Elméleti rész.

A nagy molekulású, láncszerkezetű anyagok hidrolízises lebontásánál általában oly közbenső termékek keletkeznek, melyeknek tulajdonságai a kiindulási anyag és a lebontás végső termékei közé esnek. Ahol a láncmolekulát felépítő gyökök és az ezeket összekapcsoló kötések a láncszerkezetben mindenütt azonosak (pl. a cellulóz-nál), ott a hidrolízisnél keletkező közbenső termékek kémiai és fizikai tulajdonságai fokozatosan tolódnak el a legalacsonyabb építőkö sajátságai felé.¹

Staudinger² alapos vizsgálatai szerint az ily polimér-homolog vegyületeknél (polioximetilenek, polistirolok, cellulóz stb.) a viszkozitás és molekulású, tehát a lánc hossz közt pontosan meghatározott összefüggés áll fenn. Ezeknél tehát a viszkozitás mérése megbízható

¹ R. Willstätter u. L. Zechmeister, Ber. d. d. chem. Ges. 62, 722 (1929); L. Zechmeister u. G. Tóth, Ber. d. d. chem. Ges. 64, 854 (1931). — Irodalmi összeállítás: G. Tóth, Zeitschr. f. Papier, Pappe, Zellulose u. Holzstoff, 56, 1 (1938).

² H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin. 1932.

módszert nyújt a molekulásúly meghatározására. Ezen egyszerű körülmények azonban megváltoznak, ha az építőkövek nem mind azonos kapcsolódásúak, vagy ha a molekulásúly felépítésében többfajta gyök vesz részt. A láncszerkezetű vegyületek e csoportjába tartoznak a fehérjék is. Részleges lebontásnál itt könnyen elképzelhetünk olyan elváltozásokat, melyek a fehérjék egyes tulajdonságait igen erősen, másokat csak kissé módosítják.

Többen megfigyelték, hogy a zselatin- és enyv-oldatok viszkozitása hőhatásra erősen csökken, bár hidrolízises folyamatot alig lehet megfigyelni. Ezért *Lenk*³ szerint a viszkozitás mérésen alapuló meghatározásai az enyvnek és zselatinnak megbízhatatlanok. *Gerngross*, *Triangi* és *Koepe*⁴ körültekintő kísérletekkel igazolták, hogy a viszkozitás és formol-titrálás értékei között nagy eltolódások keletkeznek a zselatin termikus dezaggregációja folyamán. Meghatározásaik szerint hosszabb ideig tartó hevítésnél a zselatin molekulásúlya 90,000-ról 4,000-re csökken, míg formol-titrálással követhető hidrolízis-folyamat alig állapítható meg. Hasonlóan nagymérvű viszkozitáscsökkenést okoznak már híg savak is.

Összefüggés a viszkozitás és cserzőanyag-kicsapóképesség között.

A zselatin és enyv tulajdonságai közül a cserzőanyagot kicsapóképesség technikai szempontból is érdekes, pl. a bőrgyártásnál a bőrben levő cserzőanyagfelesleg egy részének lekötésére enyv-oldatokat és növényi fehérjéket is használnak.⁵ Az enyv-oldatok ezen alkalmazásánál előnyös, ha viszkozitásuk minél alacsonyabb, mert így könnyebben hatolnak be a bőrbe. Felmerült már most a kérdés, hogy az előbb említett folyamatoknál a viszkozitás erős csökkenésével kapcsolatban milyen mértékben változik meg az enyv cserzőanyag-kicsapóképessége.

A zselatin és az enyv meghatározására *Gantter*⁶ és *Müller*⁷ dolgoztak ki módszereket, melyek azonban ma már nem használatosak (tanninnal való kicsapás).⁸ A zselatin enyhe lebontási terméke (glutose) ez utóbbi szerző módszerénél tanninnal már nem ad csapadékot, míg *Hofmeister*,⁹ továbbá *Stelling*¹⁰ szerint e lebontási termékek tannin-vegyületei még oldhatatlanok hideg vízben. Előrehaladt hidrolízisnél azonban az enyvnek e tulajdonsága végkép megszűnik. Kísérleteim célja volt megállapítani, hogy elérhető-e olyan közbülső lebontási fok, amelynél a viszkozitás nagymérvű apadása mellett a cserzőanyag-kicsapóképesség még alig változik.

³ *E. Lenk*, Collegium, 1926, 572. — *M. Fränkel*, Z. physiol. Chem. 167, 26 (1927).

⁴ Ber. d. d. chem. Ges. 63, 1603 (1930); *O. Gerngross* u. *W. Deseke*, Ber. d. d. chem. Ges. 66, 1810 (1933).

⁵ Irodalmi összeállítás: *F. Stather*, Collegium, 1936, 525.

⁶ *F. Gantter*, Z. analyt. Chem. 32, 413 (1893).

⁷ *A. Müller*, Z. angew. Chem. 15, 482, 1237 (1902).

⁸ *O. Gerngross* u. *E. Goebel*, Chemie u. Technologie der Leim- und Gelatin-fabrikation, Dresden u. Leipzig, 1933. S. 387.

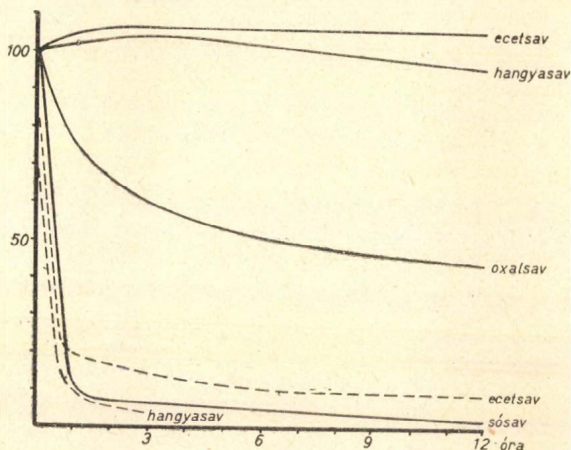
⁹ Z. physiol. Chem. 2, 290.

¹⁰ Chem. Ztg. 20, 461.

Kísérleti eredmények.

A cél elérése végett az enyv-oldatot különböző erősségű savak hatásának tettem ki és bizonyos idő eltelte után meghatároztam a viszkozitás, formol-titer és a cserzőanyag-kicsapóképesség változásait.

Már gyenge savak hatására is néhány órai forralás után az enyv-oldat viszkozitása az eredeti érték néhány $\%$ -ára apad, míg cserzőanyag-kicsapóképessége érdekes módon még hosszabb ideig tartó forralásnál sem csökken, sőt inkább nő. Erős szervesetlen savak már szobahőmérsékleten is gyors viszkozitáscsökkenést okoznak, míg a cserzőanyag-kicsapóképesség néhány napig még változatlan marad, azután gyengülni kezd. Forralásnál azonban az erős savak néhány óra alatt olyan erősen hidrolizálják az enyvet, hogy cserzőanyagokkal már egyáltalán nem kapunk csapadékot. A cserzőanyag-kicsapóképesség és a formol-titrálással követhető fehérjelebontás közt a hidrolízis első szakában nincs nagy különbség, erősebb lebontásnál azonban



1. ábra.

lényegesen eltérnek egymástól. Így a sósavas lebontásnál a cserzőanyag-kicsapóképesség egy órai forralás után már majdnem teljesen megszűnt, míg a formol-titrálás még csak 30%-os lebontást mutat.

A kísérleti adatokat a mellékelt táblázatban foglaltam össze, a cserzőanyag-kicsapóképesség és viszkozitás közötti összefüggést pedig az 1. és 2. ábrák mutatják. Az 1. ábrából látható, hogy *gyenge híg savakkal* (ecetsav, hangyasav) történő forralás esetén a cserzőanyag-kicsapóképesség (annak ellenére, hogy a viszkozitás az eredeti érték néhány $\%$ -ára csökkent) alig változik, sőt a lebontás első szakában határozottan emelkedik. Az utóbbi körülmény magyarázatába nem óhajtok belemélyedni, csupán annak lehetőségét említem, hogy részleges dezaggregáció,¹¹ mely a viszkozitásnak erős csökkenését

¹¹ Ez a dezaggregáció előállhat a micellák szétesése folytán, ahogy Gerngross [Ber. d. d. chem. Ges. 63, 1603 (1930)], továbbá Staudinger [Chem. Ztg. 83, 749 (1938)] is lehetségesnek tartja; de elképzelhető úgy is, hogy először csak bizonyos aminosavak közti peptid-kötések bomlanak fel, ahogy az enzimatis proteolíziseket Bergmann alapvető kísérletei alapján magyarázza [Chemical Reviews 22, 423 (1938)].

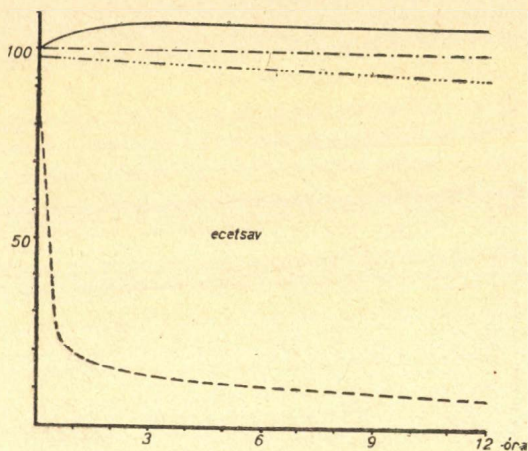
okozza, a diszperzitás növekedése folytán a cserzőanyag átreakálását teljesebbé tehetné.

Ehhez hasonló jelenséget figyeltek meg *Gerngross* és *Brecht*,¹² amikor a zselatin hidrolízisének elején — a gyakorlati tapasztalatnak megfelelően — a ragasztóképeség határozott emelkedését állapították meg.

Minthogy az erős viszkozitás-esés molekulásúlycsökkenéssel kapcsolatos, valószínű, hogy a cserzőanyag-kicsapóképeség nem kizárólagosan a makromolekulás¹³ enyv-oldatok sajátága.

Meghatározási módszerek.

Az enyv cserzőanyag-kicsapóképeségét a lebontás folyamán oly módon követtem, hogy ismert töménységű enyv és mimosa-extrakt oldatok összeöntése és szűrése után az oldatban visszamaradó aminos-nitrogént, valamint a cserzőanyagot meghatároztam.



2. ábra.

Az enyv-cserzőanyag-csapadék összetétele függ az oldatok töménységétől és az összeöntés sorrendjétől. Erős oldatoknál, ha a cserzőanyaghoz csepegtetjük az enyvet, akkor a ragacsos, nyúlós csapadékban enyv-zárványok, ellenkező sorrend esetén cserzőanyag-zárványok keletkezhetnek¹⁴ és a koncentrációkülönbségek nem egyenlítődnak ki. Ha azonban az erősen hígított (kb. 2%-os) enyvoldathoz csepegtetjük lassan a cserzőanyagot, akkor finom elosztású csapadékot és jól reprodukálható értékeket kapunk. Abból a tényből, hogy a kicsapás után oldatban maradt nitrogén mennyisége a gyenge savakkal történő lebontás folyamán erősebben növekszik (2. ábra), mint a cserzőanyagé, arra lehet következtetni, hogy az enyv lebontási termékei cserzőanyagban dúsabb csapadékot adnak.

¹² Z. angew. Chem. **37**, 847 (1924).

¹³ H. Staudinger, l. c. S. 751; H. Staudinger u. J. Fritsch, Helv. chim. Acta **5**, 785 (1922).

¹⁴ Ennek megfelelően az első esetben a csapadék N-ben dúsabb, a második esetben szegényebb lesz. Tapasztalataim szerint minél kisebb az enyv viszkozitása, annál kisebb a tömény és híg oldatok kicsapásánál előálló különbség.

Táblázat.

10%-os enyv-oldat viszkozitásának és cserzőanyag-kicsapóképességének változása savakkal való forralásnál.

Sav	pH	Idő (óra)	Relativ visz- kozitás 35 C°-nál (Engler-fok) (Vízérték 5)	10-0 cm ³ enyv- oldattal ki- csapható cserzőanyag g	10-0 cm ³ enyv-oldattal kicsapható cserző- anyag-különbözet a 0 órai forraláshoz viszonyítva		10-0 cm ³ enyvoldatban a formol-titrálás növekedése		10-0 cm ³ enyv-oldatból cserző- anyaggal ki nem csapható fehérje*		
					g	%	cm ³ 0.5 n NaOH	% összes (N=100%)	nitrogén mg**	fehérje mg	%
2% ecetsav	3.6	0	1.83	1.232	0.000	100	0.0	0.0	3.31	16.8	2.3
		1 forralás	1.19	1.278	+ 0.046	104	0.0	0.0	—	—	—
		3 "	1.15	1.308	+ 0.076	106	0.05	0.25	5.92	33.3	4.1
		6 "	1.11	—	—	—	0.05	0.25	—	—	—
		12 "	1.09	1.289	+ 0.057	105	0.1	0.5	9.29	52.2	6.5
4% hangya- sav	2.5	0	1.68	1.386	0.000	100	0.0	0.0	5.07	28.5	3.5
		16 szobahőmérsékleten	1.59	—	—	—	0.05	0.25	—	—	—
		1 forralás	1.08	1.401	+ 0.015	101	0.1	0.5	10.84	60.9	7.6
		3 "	1.04	1.432	+ 0.045	104	0.2	1.0	18.07	101.5	12.7
		12 "	1.04	1.335	— 0.051	96	0.9	4.4	—	—	—
		30 "	—	1.195	— 0.191	86	—	—	41.87	235.2	29.3
4% oxálsav	1.7	0	1.42	1.370	0.000	100	0.0	0.0	4.62	26.0	3.2
		16 szobahőmérsékleten	1.36	—	—	—	0.1	0.5	—	—	—
		1 forralás	1.04	1.003	— 0.367	73	1.5	7.4	52.54	295.3	36.7
		3 "	1.04	0.866	— 0.504	63	3.3	16.2	—	—	—
		6 "	—	0.673	— 0.697	49	—	—	82.48	463.5	57.6
		12 "	—	—	—	—	4.3	21.1	—	—	—
4% sósav		30 "	—	0.402	— 0.968	29	—	—	106.12	596.4	74.2
		0	1.42	1.309	0.000	100	0.0	0.0	5.87	33.0	4.1
		24 szobahőmérsékleten	1.15	1.318	+ 0.009	101	1.0	4.9	10.96	61.6	7.7
		42 "	—	1.313	+ 0.005	100	—	—	15.50	87.1	10.8
		66 "	—	1.285	— 0.023	98	—	—	29.44	165.4	20.6
		1 forralás	1.03	0.110	— 1.198	8	6.2	30.4	62.48	351.2	43.7
		3 "	—	0.079	— 1.230	6	8.5	41.7	114.20	641.9	79.8
		12 "	—	0.020	— 1.289	1 1/2	9.4	46.1	—	—	—

* 10 cm³ enyv-oldat összesen 0.8040 g fehérjét tartalmaz.

** A nitrogén egy része a mimosa-kivonatból ered, mely 0.29% N-t tartalmaz. A ki nem csapott cserzőanyagnak megfelelő N-t a fenti adatokból már levontam.

A kicsapás után oldatban maradt amino-nitrogén meghatározására *Kjeldahl* módszerét használtam. Minthogy azonban a cserzőanyagok kénsavval való elroncsolása aránylag hosszadalmas, az oldatot előzőleg kevés H_2O_2 és nátronlúg elegyével oxidáltam¹⁵ és csak azután forraltam kénsavval. Az ammónia ledesztillálása *Parnas* és *Wagner* mikrokészülékében történt.

A cserzőanyagok meghatározását a gyengén krómozott bőrporon való szűrési módszerrel végeztem.¹⁶ A cserzőanyagok kvantitatív megkötődnek a bőrporon és a szárazanyagkülönbség szűrés előtt és után adja meg a cserzőanyagok mennyiségét. Minthogy e meghatározás az oldat savanyúságától is függ,¹⁷ minden kísérletsorozatnál a kicsapáshoz használt mimosa-kivonat cserzőanyagtartalmát a megfelelő pH-ra való beállítás után külön-külön megállapítottam.

Az első tájékoztató viszkozitásméréseket *Tausz*-féle golyós viszkoziméterrel végeztem (R. Jung, Heidelberg), de evvel párhuzamosan meghatároztam az *Engler*-fokokat is.

A kísérletek leírása.

40 g apróra tört, jó minőségű, nagy viszkozitású táblaenyvet (szárazanyag 86,8%, hamu 3,38%) vízzel és néhány csepp toluollal éjjelen át megduzzasztattam és másnap langyos vízfürdőn teljesen feloldottam. Lehűtés után a táblázatban feltüntetett savmennyiségekkel az oldatot 400 cm³-re töltöttem fel, majd rögtön meghatároztam az oldat viszkozitását.

A cserzőanyag-kicsapóképesség mérésére 30 cm³ fenti enyvoldat és 130 cm³ víz elegyéhez 100 cm³ 10%-os mimosakivonatot (Elephant-jelzésű) csepegtettem hozzá erős keverés közben. A csapadékos oldatot szobahőmérsékleten még 3 óra hosszat ráztam, majd centrifugáltam és szűrtem. Az így nyert tiszta oldat 50 cm³-ét 2 cm³ 30%-os H_2O_2 és 10 cm³ 2 n-nátronlúg oldatával vízfürdőn melegítettem, majd kénsavval elroncsoltam és aliquot részéből az ammoniát ledesztilláltam. A szűrlet további 100 cm³-ét 3 $\frac{1}{2}$ -szeresre hígítva, a cserzőanyag meghatározásához használtam fel.

A hígítatlan enyv-oldat 10 cm³-ében a formol-nitrogént titráltam meg. E meghatározáshoz 0,5 n-nátronlúgot használtam, mert a hozzáadott savmennyiségek miatt a vakértékek magasak voltak. Így a thymolphthalein átcapása jól volt észlelhető.

E meghatározásokat 1, 3, 6, 12 és 30 órai vízfürdőn való hevítés után megismételtem (visszafolyó hűtő).

Kísérleteimet a zselatinra, különböző cserzőanyagokra, továbbá enzimatiskus lebontásokra is ki fogom terjeszteni.

Végül köszönetemet fejezem ki *Kis-Halas Ilona* és *dr. Varga György* munkatársaimnak.

Untersuchungen über die Gerbstoff-fällende Wirkung des Leimes.

Der Zusammenhang zwischen Viscosität und Gerbstoff-fällender Wirkung einer 10%-iger Leimlösung wurde beim partiellen Abbau untersucht. Die Viscosität

¹⁵ Vagda-Kalender, Verlag v. Th. Steinkopff. Dresden u. Leipzig, 1932. S. 166.

¹⁶ Vagda-Kalender, Verlag v. Th. Steinkopff. Dresden u. Leipzig, 1932. S. 90.

¹⁷ J. A. Wilson and E. J. Kern, Ind. Chem. 1922, 1128.

sinkt nach einigen Stunden langem Kochen auf einige Prozente des Anfangswertes. Die Gerbstoff-fällende Wirkung stieg dagegen bei Anwendung schwacher Säuren in der ersten Periode der Hydrolyse. Starke Säuren hydrolysieren den Leim langsam schon in der Kälte, in der Wärme rasch, bis zu einem Grad, bei welchem die Gerbstoff-fällende Wirkung verschwindet. Da der starke Viscositätsabfall nach *Gerngross* mit einer starken Abnahme der Teilchengrösse verbunden ist, scheint die Gerbstoff-fällende Wirkung nicht ausschliesslich die Eigenschaft makromolekularer Leimlösungen zu sein.

G. Tóth.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1939. évi január hó 31-én, február hó 28-án és március hó 28-án tartott 302., 303. és 304. üléseiről.

302. *Széki Tibor* elnök az ülést megnyitotta és felkérte *Urmánczy Antalt* bejelentett előadásának: „Összefüggés a diffúziós potenciál és a dialízis között” megtartására. (Lásd e füzetben.) Előadás után felszólaltak *Buzágh Aladár*, *Erdey-Grúz Tibor* és *v. Lányi Béla*, akiknek kérdéseire az előadó a kívánt felvilágosításokat megadta. Ezzel az ülés véget ért.

303. Az ülés elején *Széki Tibor* elnök üdvözölte a megjelenteket, köztük *dr. Fettinger Sándor* min. osztályfőnök, dohányjövédéki központi igazgatót, majd felkérte *Gärtner Károlyt* „A dohányminősítés kérdése”-ről szóló előadásának megtartására. (Lásd a füzetben.) Utána felszólalt *Plank Jenő* és *Ábrányi Bertalan*. A második előadó *Plank Jenő* volt, aki „A cérium koloriméteres meghatározása”-ra kidolgozott eljárását ismertette. *Szebellédy László* hozzászólása után *Szebellédy László* számolt be új munkájáról: „Vanádium kimutatása és meghatározása katalízissal”. Többek hozzászólása után elnök az ülést bezárta.

304. Az ülés megnyitása után *Csűrös Zoltán* beszámolt *Turai Lichtig Lászlóval* közösen végzett munkájáról „Fehérjék reakciói aldehidekkel” címen. (Lásd e füzetben.) *Buzágh Aladár*, *Hoffmann Sándor*, *Széki Tibor*, *Varga László* és *Müller Sándor* hozzászólása után *Csűrös Zoltán* „A karbamid-aldehid kondenzációk” c. előadásában beszámolt *ifj. Vass Ferenc*cel közösen végzett munkájáról. (Lásd a füzetben) *Buzágh Aladár*, *Földi Zoltán* és *Müller Sándor* felszólalása és az előadó válasza után, elnök az ülést berekesztette.

Könyvismertetés.

Dechema-Monographien. Bd 10.

(14 értekezés és 2 referatum, 178 lap 84 ábrával és 11 táblázattal.)

Kiadja a Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V.; Verlag Chemie, 1939. Ára RM 650.

A könyv 3 részre oszlik. Az első részben *O. Fuchs* értekezését kell kiemelni (Apparatebau und Chemie), melyben a kémiai ipar készülékeinek felépítésére alkalmas anyagok megválasztásának fontosságát emeli ki, lévén az anyag kémiai és mechanikai hatásoknak kitéve. Az átalakulásoknál mindig határfelületi folyamatokról van szó két fázis között, akár gáz/folyadék, gáz/szilárd vagy folyadék/szilárd fázisok között és ezért a helyes megszerkesztés és anyagkiválasztás nagyon fontos.

A második részben 3 értekezést találunk a szélsőséges anyagigénybevételről és további lehetőségekről. *Ramsauer* a nagy nyomás és vákuumnak a gyakorlatban elérhető határértékeit tárgyalja. *Auerbach* finoman szétosztott anyag gyakorlati alkalmazásáról szóló közleményében három fejezetben tárgyalja a szilárd anyag, folyadék és gáz legfinomabb szétosztását. *Wulff* a mérési és szabályozási pontosság fokozásának lehetőségeit írja le, összefoglalja a hőmérséklet-, nyomás- és mennyiségmérésre a gyakorlatban használatos módszereket és azok pontosságát és felemlíti a méréseket károsan befolyásoló körülményeket.

A könyv harmadik részében kilenc értekezés a vegyipari apparatura építésére szolgáló anyagok (Werkstoffe) állékonyságáról és védelméről szól. *Schikorr* a korrozio kutatásáról és a korrozio megakadályozásáról ír. *Baerlecken* a nikkelmentes krómacélnak korrozio mentességét, formálhatóságát és hegeszthetőségét

tárgyalja, mint olyan tulajdonságokat, melyek miatt kiválóan alkalmas sok készülék építésére. *Trautmann* fémbevonatú (rézzel, nikkellel, monelfémmel, króm-nikkellel acéllal) acéllemezek kiváló tulajdonságait és használhatóságát számos példán mutatja be. *Helling* és *Neunzig* az alumínium és ötvözetekének az MBV-eljárással való korrozíóvédelemről írnak, míg *Lichtenberg* a korroziót okozó anyagokhoz adagolható korrozíócsökkentő anyagokkal elérhető eredményekről számol be. *Wiederholt* a fémbevonatokkal elérhető korrozíócsökkenésről ír és kiemeli a helyi elemek kialakulása, a sav és bázishatás megakadályozásának fontosságát megfelelő fém kiválasztásával és azokat a kellékeket, hogy a bevonat tökéletesen tapadjon az alapfémre. Végül a fémbevonatok készítését foglalja össze. *Peters* különleges célokra, szerves anyagokból (lakkok, klórkaucuk, cellulózszármazékok stb.) való bevonatok védőhatását és alkalmazhatóságukat tárgyalja. Végül *Steger* a kerámiai anyagok, *Kollmann* a fa alkalmazhatóságáról a kémiai iparban, állandóságáról és védelméről írnak.

Az egész könyv bár elég kis terjedelmű, nagyon sok értékes, főleg gyakorlati irányú adatokat tartalmaz, melyeket kitűnő ábrákkal megvilágítanak és alátámasztanak.

P. J.

Pályadíj kitűzése a paprika csipősségét okozó capsaicin, illetve a paprika színe alsó határértékének exakt módon való meghatározására.

1. 1.500— P, azaz egyezeröttszáz aranypengő pályadíjat ajánlunk fel nyilvános pályázat úján annak, aki a fűszerpaprika csipősségének fizikai vagy kémiai úton való meghatározására olyan — lehetőleg kolorimetrikus — módszert dolgoz ki, melynek alkalmazásával a különböző minőségű fűszerpaprika csipősségi foka, illetve a csipősséget okozó capsaicin vegyület mennyisége a gyakorlati kívánalmaknak megfelelő gyorsasággal és pontossággal meghatározható.

2. Külön 500— P, azaz ötszáz aranypengő jutalmat ajánlunk fel annak, aki a fűszerpaprika színét exakt alapon meg tudja határozni és abszolút vagy összehasonlításra alkalmas más számértékben kellő pontossággal ki tudja fejezni.

Bővebb felvilágosításokat tartalmazó nyomtatványt a Magyar Fűszerpaprikát Értékesítő Központi Szövetkezethél (Budapest IX., Közraktár utca 30—34 sz.) lehet igényelni. A kész pályázatok ugyancsak e címre nyújtandók be. A pályaművek elbírálására az Országos m. kir. Kémiai Intézet által megállapított bíráló szakbizottság illetékes. — A pályaművek benyújtásának határideje: az 1. alatti tárgyé 1939 augusztus 1., a 2. alatti tárgyé 1939. június 30. *Magyar Fűszerpaprikát Értékesítő Központi Szövetkezet.*

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot kat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelvomatokahaladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlevomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szüenidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

709

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN
'SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
VARGA JÓZSEF

MAUTHNER NÁNDOR
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1939. JÚNIUS—SZEPTEMBER

XLV. ÉVFOLYAM. 6—9. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1939

TARTALOM.

	Oldal
<i>Varga Éva</i> : Schiff-bázisok fényelnyelése és szerkezete	83
— Über die Lichtabsorption und Konstitution der Schiff'schen Basen	99
<i>Plank Jenő</i> : Cérium koloriméteres meghatározása	100
— Colorimetrische Bestimmung des Ceriums	103
<i>Tóth Géza</i> : Vizsgálatok az emulsin néhány enzimjének chromato- graphikus szétválasztásáról	103
— Über die chromatographische Trennung einiger Enzyme des Emulsins	108
<i>Hegedűs Margit</i> : Az ólom, ón és antimon egymásmellett történő meg- határozásáról	108
<i>Zsivny Viktor</i> : Az 1936 és 1937 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások	115
<i>Mérei Kálmán</i> : Az ezüstoxid elektrolitikus előállításáról	123
— Über die elektrolytische Darstellung von Silberoxyd	130
Pótlás Tóth Géza cikkéhez	130

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLV. KÖTET.

1939. JUNIUS—SZEPTEMBER

6—9. FÜZET.

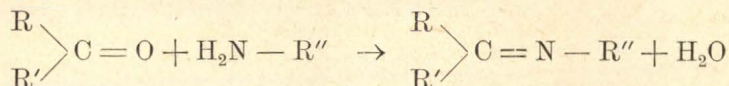
Schiff-bázisok fényelnyelése és szerkezete.*

Varga Évá-tól.

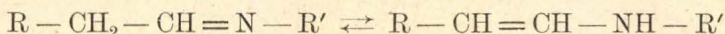
Érk. 1939. V. 20.

1. Bevezetés.

Primer aminek és karbonil-csoportot tartalmazó vegyületek általános reakció szerint egy molekula víz kilépése közben *Schiff-bázisokká* kondenzálódnak:



Mivel =C=N- kötést tartalmazó más vegyületek, mint pl. oximek, nitronok, tautomér átalakulásra hajlamosak, joggal merült fel a kérdés, hogy a Schiff-bázisoknak a fent megadott azometin, vagy pedig valamely más izomer szerkezet felel-e meg. Az egyetlen valószínű átalakulás a protomériával kapcsolatos elektroméria, amely-nél a két tautomér alak egymástól két tényben különbözik: 1. egy proton megkötési helyében, 2. a kötési (elektron) rendszer szerkezetében. A Schiff-bázisok esetében ez a tautoméria abban áll, hogy a =C=N- kötéshez α -helyzetű szénatom hidrogénje a nitrogén atomhoz fűződik s így a =C=N- kettős kötés (az aldimin vagy ketimin) =C=C= kettős kötéssé (α -helyzetű telítetlen szekundér aminná, ú. n. enaminná) alakul:



Ennek az egyensúlynak a kimutatásával számos kutató foglalkozott.

2. Az eddigi vizsgálatok kritikai ismertetése.

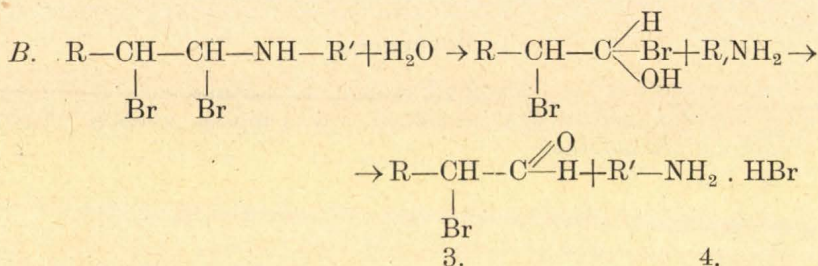
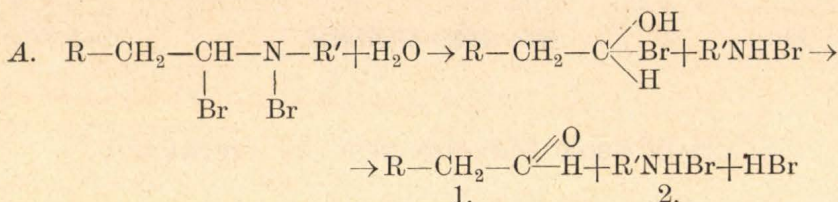
Preparatív kémiai módszerrel Turcan² oly módon igazolta az enaminn alak jelenlétét, hogy a Schiff-bázisokkal addíció révén molekulánként egy molekula brómot vettett fel és az így keletkezett dibromidokat hidrolizálta. A hidrolízis eredményeként kétféle reakció-

* A szegedi m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében (igazgató dr. Kiss Árpád egyetemi tanár) készült dolgozat.

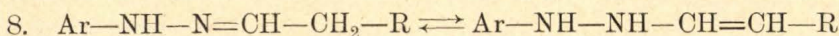
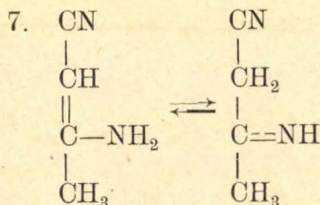
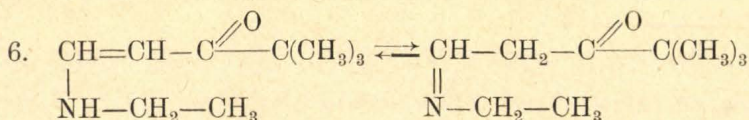
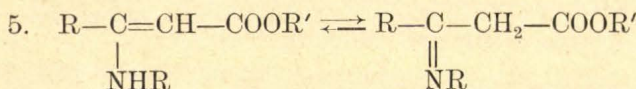
¹ Schiff-bázis és azometin megjelölés: V. Meyer u. P. Jacobson: Lehrb. d. Org. Chem. II. 1. köt. 750. old.

² J. Turcan: Bull. Soc. Chim. France [5] 3 (1936) 283. és Chem. Zentralbl. 1932. II. 1010.

útra jellemző végtermékhez jutott, amennyiben az aldehid (1) és az amin brómszármazéka (2) (*A* reakcióút) mellett bizonyos esetekben α -brómozott aldehidet (3) és az amin hidrobromidját (4) nyerte (*B* út). Az utóbbiak képződése a brómozás előtt részben bekövetkezett enamín alakká való átrendeződésre vall.



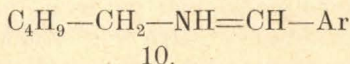
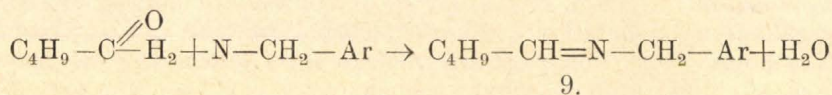
v. Auwers és munkatársa³ refraktometrikus mérések alapján megállapították, hogy az enamín-ketimín tautomér átalakulásnál az enamín alak az uralkodó. Így az enamín savésztereknél (5) és enamín ketonoknál (6) egyedül az enamín alak van jelen, a dimér cianidok, pl. diaceto-nitril (7) nagyobb része is enamín alakú és bizonyos fenil-hidrazin származékok (8) is hajlamosak enamín átrendeződésre.



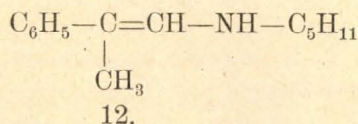
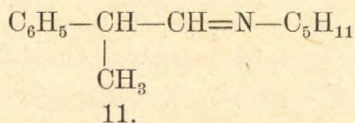
³ K. v. Auwers u. W. Susemihl: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **63** (1930), 1072. old.

Az a tény, hogy az enamín-ketimin tautomériánál ilyen típusú vegyületek esetében az enamín alak uralkodó, arra mutat, hogy nem az a helyzet, mint a keto-enol egyensúlynál, ahol a vegyület természetétől függően mindkét irányban eltolódhat az egyensúly. Ennek okát a szerzők abban látják, hogy a nagyobb mértékben telítetlen három vegyértékű nitrogénatom a szomszédos szénatom hidrogénjeit erősebben vonzza, mint egy két vegyértékű, kettős kötésű oxigénatom.

E vizsgálatok folytatásaképpen *v. Auwers* és *Wunderling*⁴ Schiff-bázisok molekularefrakcióját mérte. Szerkezetükre és tautoméria-viszonyaikra nézve azonban az eredmények döntő bizonyítékot nem szolgáltatottak, mert a tisztán aldimin és a tisztán enamín alakban fellépő vegyületek molekularefrakciói igen kis értékkel térnek el egymástól. A szerzők azt is megállapították, hogy a Schiff-bázisok nem hajlandók úgy átalakulni, hogy konjugált rendszer alakuljon ki. Így pl. izovaler-aldehid és benzilamin kondenzációjánál mindig a várt izoamilidén-benzilamin (9) és nem benzálizoamilamin (10) keletkezik.



A szerzők más mérései is arra mutatnak, hogy az azometinek még akkor sem hajlamosak az enamín átalakulásra, ha ezáltal konjugált rendszer alakulna ki. Pl. a hidratopilidén-amilamin szerkezete a (11) és nem a (12) képletnek felel meg.



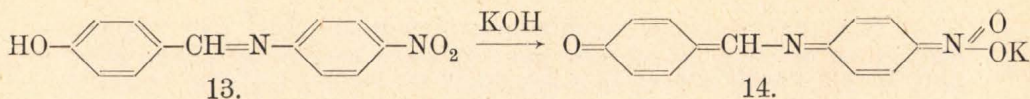
Szerintük a ketimin-csoport csak akkor alakul át enaminná, ha szomszédosságában lazító csoportok ($-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$) vannak és egyben konjugált rendszer is kialakulhat (így pl. 1.3-diketonok, β -ketonsav-észterek és α -cián-ke-tonok esetében). Az aromás gyöknek nincs elég lazító hatása. A szerzők e megállapítására kísérleti eredményeim ismertetésénél még visszatérek.

Schiff-bázisok szerkezetét spektroszkópiai módszerrel először *Pope*⁵ vizsgálta a benzálanilin különböző oxi- és nitro-származékainál. Szerinte a 4-oxibenzál-4-nitro-anilin (13) fényelnyelése lág hatására erősen a látható felé tolódik el, aminek okát tautomér átrendeződésben, a chinoid szerkezet kialakulásában (14) látja. Az akkori módszerek kezdetlegessége miatt azonban adatai nem használhatók. Ugyanez áll *Ismailski*⁶ szalicilálanilin, vanillálanilin és benzáletilaminra vonatkozó spektroszkópiai eredményeire is.

⁴ K. v. Auwers u. H. Wunderling: Chem. Ztrbl. 1932, I. 1085. old.

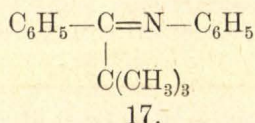
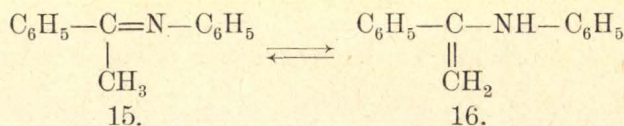
⁵ F. G. Pope: Journ. Chem. Soc. London 93 (1908), 532. old.

⁶ W. Ismailski: Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 50 (1918), 167. old.



Moir⁷ vizsgálatai szerint az aromás Schiff-bázisok elnyelési színeképe két sávot mutat. Ezek helyzetét a lehetséges szerkezeti képletek alapján kiszámította és a kísérlettel közel egyezőnek kapta. Ley és Wingchen⁸ szerint a $=\text{C}=\text{N}-$ kötés ugyanott abszorbeál, ahol a karbonil csoport, aminek oka a külső elektronháj azonos felépítése. Kato⁹ szerint a $=\text{C}=\text{N}-$ és $=\text{C}=\text{O}$ kötés esetén az elnyelt fény rezgésszáma a Π^1 és Π^3 elektronállapotok különbségének felel meg. Uemura és Inamura¹⁰ szerint aromás vegyületek esetén a $=\text{C}=\text{N}-$ kötés nem önálló kromofór, hanem csak hipszokróm hatású.

Az enamin-aldimin tautóméria kérdésével az elnyelési színekép alapján Ramart-Lucas és munkatársai¹¹ foglalkoztak. A két tautómer alakot egymás mellett igyekeztek kimutatni anilinnél levezethető Schiff-bázisok: dialkyl, aryl-alkyl és diaryl-ketonok aniljei esetében. Vizsgálataiknál nehézséget az okozott, hogy a $=\text{C}=\text{N}-$ és a $=\text{C}=\text{C}=-$ kettős kötés sávja bonyolultabb molekulákba való beépítése esetén erősen eltolódik, aromás vegyületekben pedig önállóan meg sem jelenik, hanem csak a benzolsáv alakját befolyásolja. Emiatt az eredményekből biztos következtetéseket nem vonhatunk le. Több eredményt ígérne egyszerű alifás azometinek vizsgálata, amelyeknek egyetlen kromofórja a $=\text{C}=\text{C}=-$, illetve $=\text{C}=\text{N}-$ kötés. E vegyületeket azonban polimerizációra való erős hajlamuk miatt nem ajánlatos ultraibolya fény hatásának kitenni. Ramart-Lucas vizsgálatai szerint az aceto-fenon aniljének (15), melynél az enaminná való átalakulás lehetősége (16) megvan, elnyelési sávjai a trimetil-aceto-fenon aniljéhez (17) képest a látható színekterület felé vannak eltolódva, ami arra vall, hogy az aceto-fenon anilje — legalább részben — enaminná alakult át.



Ugyanez a szerző¹² kétségen kívül enamin szerkezetű és tautómer átrendeződésre képtelen vegyületek (18) színeképét vizsgálva azt tapasztal-

⁷ J. Moir: Journ. Chem. Soc. London **121** (1922), 1555. old. és u. o. **123** (1923) 2792. old.

⁸ H. Ley u. K. Wingchen: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **67** (1934), 501.

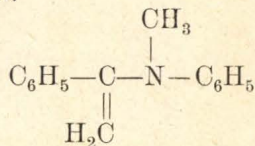
⁹ S. Kato: Sc. Pap. I. P. Ch. R. Japan **23** (1934).

¹⁰ T. Uemura, J. Inamura: Bull. Chem. Soc. Japan. **10** (1935), 169. o.

¹¹ Ramart-Lucas: Bull. soc. chim. France, 5. sorozat, **3** (1936), 738. o.

¹² Ramart-Lucas: Bull. soc. chim. France, 5. sorozat, **3** (1936), 736. o.

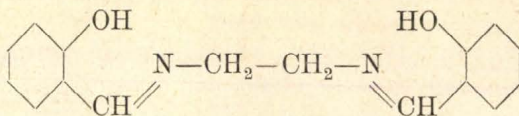
talta, hogy ezek színe a látható területtől jóval távolabb esik, mint a vizsgált anileké és ezért az utóbbiak tautomér egyensúlyára nem tudott következtetni.



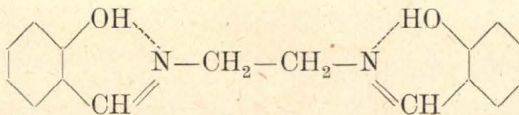
18.

Ezeket az eredményeket a vegyértékszögek deformációjával magyarázza, azonban ez a tautomér átalakulás lehetőségét exakt módon nem igazolja.

Más típusú azometinek elnyelési színeképét a di-(o-oxibenzál-) etiléndiamin belső komplexeivel kapcsolatban *Tsuchida* és *Tsumaki*¹³ vizsgálta. Szerintük, míg a dibenzál-etiléndiamin színeképében csak az aromás gyűrű p-elektronjaihoz rendelhető két sáv van meg, addig a di-(o-oxi-benzál-) etiléndiamin (19) színeképében az ibolyaterületen föl lép egy harmadik sáv is. Ezt a sávot a szerzők egy ú. n. „hidrogén-híd”-hoz rendelik, amely az OH-csoport oxigén atomja és a nitrogén atom közt helyezkedik el fő- és mellékvegyérték kapcsolódással (20).



19.



20.

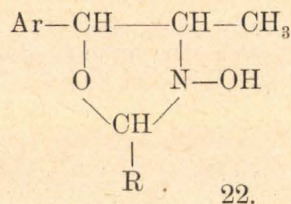
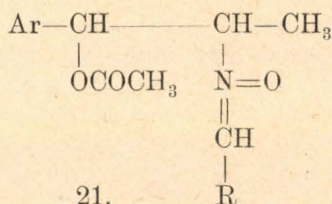
Szerintük e felfogás mellett szól:

1. Ha az alifás lánchoz o-helyzetben nem áll hidroxil csoport, a harmadik sáv nem jelenik meg.
2. Ha az —OH csoportot éteresítjük, a harmadik sáv eltűnik.
3. A vegyület kobalto-belső-komplexénél, melyben hasonló heterogyűrű alakul ki, a harmadik sáv szintén megvan.

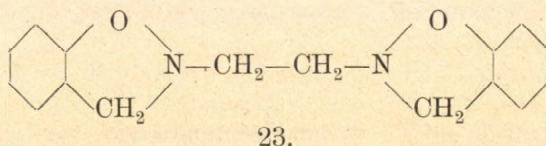
Ehhez hasonló kérdés merült fel a nitronok szerkezetének vizsgálatánál. *Fodor* és *Csokán*¹⁴ az α -aryl- α -acetoxi- β -hidroxil-amino-propán nitronjainak szerkezetét a színeképben fellépő két benzolsáv alapján nyílt képlettel (21) magyarázták, míg az α -aryl- α -oxi- β -hidroxil-amino-propán nitronjai esetén a színeképben fellépő harmadik sáv miatt egy N-oxi-oxazolidin-gyűrű kialakulására (22) következtettek, amit e nitronok savoldékonysága is igazol.

¹³ R. Tsuchida, T. Tsumaki: Bull. chem. soc. Japan (18) 8 (1938), 527. o.

¹⁴ G. v. Fodor u. P. Csokán: Liebigs Ann. 535 (1938), 284.



Ezt a megfontolást a di(-o-oxi-benzál-) etiléndiamin (19) esetére is lehet alkalmazni (23), amikor is az új sávot egy ötös heterogyűrű kialakulása indokolná.



Az elmondottakból kitűnik, hogy a Schiff-bázisok szerkezetére vonatkozó vizsgálatok két kérdésre nem adtak kielégítő választ:

1. Lehet-e az elnyelési színek alapján az enamin-aldimin tautomeriára következtetni?

2. Az o-oxi-benzál-etiléndiamin típusú vegyületek elnyelési színeiben fellépő új, harmadik sáv mely kromofórhoz rendelhető?

E kérdések megvilágítására a táblázatban felsorolt vegyületek elnyelési színekét határoztam meg.

3. Kísérleti eljárás mód.

A vegyületek elnyelési színekét szobahőmérsékleten abszolút alkoholos oldatban 200–460 mμ között a Zeiss-cég „Spektrograph für Chemiker“ jelzésű készülékének kvarcprizmájával, a 400–500 mμ között fekvő területet ugyane készülék Rutherford-prizmájával, 460 mμ-tól pedig König-Martens fotométer segítségével határoztam meg. Mivel a vegyületek elnyelési görbéiben a látható színekterületen csak egy leszálló ág van, azért ezt az ábrákon csak log ε = 1.00 értéken felül tüntettem fel. A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg Kiss és Gerendás¹⁵ dolgozataira utalok. A moláris extinkció koefficiens (ε) értékeit adott hullámhosszra nézve Beer-Lambert törvénye alapján számoltam ki:

$$\log \varepsilon = \log (\log I_0/I)/c \cdot d.$$

ahol I_0 a gyöngítetlen, I a gyöngített fény intenzitása, c az oldat moláris koncentrációja, d az oldat rétegvastagsága centiméterekben. Az oldószerül használt alkohol tisztítását F. Weigert¹⁶ idézett munkája alapján végeztem. A vizsgált anyagok tisztaságát a mikroanalízis, illetve olvadáspontmeghatározás adatai igazolják. A vegyületek átengedéséért e helyen is hálás köszönetemet fejezem ki dr. Bruckner Győző egyet. c. rk. tanár és dr. Fodor Gábor egyet. tanársegéd uraknak.

¹⁵ Á. v. Kiss u. M. Gerendás: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4 (1934–35) 272, 5 (1936–37) 153.

¹⁶ F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Leipzig (1927) 213.

Táblázat.

Sorszám	V e g y ü l e t	Ábra	Görbe	a) sáv		b) sáv		c) sáv		d) sáv	
				log ϵ	λ m μ	log ϵ	λ m μ	log ϵ	λ m μ	log ϵ	λ m μ
1.	benzáletilamin	I.	1	—	—	3·30	279·2	4·211	245·8	—	—
2.	2-oxibenzál-etilamin	I.	2	3·32	401·8	3·710	314·8	4·302	256·0	—	—
3.	benzálanilin	I.	3	—	—	4·035	304·5	4·168	259·8	—	—
		II.	1								
		III.	1								
		V.	1								
4.	benzáltolidin	I.	4	—	—	4·362	356·5	4·392	275·8	—	—
5.	benzál-3-nitroanilin	II.	3	—	—	3·750	320·0	4·292	267·5	—	—
6.	2-oxi-benzálanilin	III.	2	2·222	435·8	4·120	326·1	4·141	270·9	4·318	225·0
		IV.	1								
		VI.	1								
7.	2-oxi-3-metoxi-benzálanilin	II.	2								
		IV.	2	2·560	448·2	4·158	315·4	4·082	280·0	4·448	216·0
8.	2-oxi-3-metoxibenzál-3'-nitroanilin	II.	4	2·110	460·0	3·658	363·9	4·250	292·8	4·435	221·2
9.	3-oxibenzálanilin	III.	3	—	—	4·020	314·8	4·120	267·0	4·310	212·1
10.	4-oxibenzálanilin	III.	4								
		IV.	3	1·962	418·2	log ϵ = 4·232; λ = 299·8 m μ				4·248	225·9
11.	3-metoxi-4-oxibenzál-anilin	IV.	4	2·395	434·0	4·275	325·8	4·080	289·8	4·198	230·2
12.	benzál-2-oxianilin	V.	2	—	—	3·725	346·8	4·003	244·8	—	—
13.	benzál-4-oxianilin	V.	3	—	—	4·019	335·2	4·040	238·9	—	—
14.	2-oxibenzál-2'-oxianilin	VI.	2	3·199	445·5	4·160	349·3	4·050	268·8	4·422	222·8
15.	2-oxibenzál-2'-metoxianilin	VI.	3	3·053	446·8	4·090	345·4	3·993	270·2	4·180	228·0
16.	2-oxibenzál-3'-oxianilin	VI.	4	2·442	442·1	4·081	340·2	4·034	265·8	4·276	214·2
17.	2-oxibenzál-4'-oxianilin	VI.	5	2·482	434·5	4·212	349·0	3·935	270·9	4·235	224·2
18.	N-veratral- α -oxi- β -amino-dihidro-izo-eugenol-metiléter	III.	5	—	—	3·948	304·0	4·192	270·5	4·357	223·2

4. A kísérleti eredmények tárgyalása.

A vizsgált vegyületek több olyan atomcsoportot (kromofórt) tartalmaznak, amelyeknek laza elektronjai a látható és ultraibolya területen szelektíve abszorbeálnak. Az organikus vegyületekben az atomok általában kétféle kötéssel kapcsolódhatnak.

1. Az s pályán levő $u. n. \sigma$ elektronok spinjének más σ , vagy p pályán levő π elektron spinjével való antiparallel elhelyezkedése egyes kötéseket hoz létre. Ilyenek pl. $\equiv C-C\equiv$, $\equiv C-H$, $\equiv C-O-$, $\equiv C-N=$ stb. Ezek a kötések rögzítve vannak s stabilitásuk olyan nagy, hogy gerjesztésükhöz igen rövid hullámú ($\lambda < 160 m\mu$) fény szükséges. Emiatt az általam vizsgált területen ezen kötésekhez tartozó elnyelési sávok nem jelennek meg.

2. Telítetlen gyökökben, pl. $=C=C=$, $=C=O$, $=C=N-$ stb. a kapcsolás nemcsak σ , hanem ezek mellett $u. n. \pi$ kötésekkel is történik. Az elektronok energiadúsabb állapota miatt ezek gerjesztéséhez kisebb energiamennyiség szükséges. Emiatt a gyökökhöz tartozó sávok az ultraibolya színekterületen vannak. Így a benzolmolekulában levő harminc vegyérték elektron közül 4×6 szükséges az egyszerű σ kötésekhez, a többi 3 pár elektron pedig nincs lerögzítve, hanem felváltva más-más szomszédos szénatomokat kapcsol össze. A benzolnak ez a π elektron felhője az elnyelési színekben két sávcsoporthoz hoz létre 280 és 196 $m\mu$ körül. A vizsgált vegyületek másik kromofórja a $=C=N-$ kötés, amely Kato⁹ szerint szintén π elektronokhoz rendelhető elnyelési sávokat hoz létre. Az aromás gyök abszorpciója mellett azonban ehhez az atomcsoporthoz tartozó sávok önállóan nem jelennek meg.

A nitro-gyök abszorpciója 280·8 $m\mu$ -nál van.¹⁷ Scheibe¹⁸ szerint a nitro-csoport és az aromás gyökök egymást annyira befolyásolják, hogy nem lehet megállapítani, hogy önálló sávval fellép-e az NO_2 gyök, vagy csak az aromás sávokat deformálja.

Az ábrák és a táblázat adatai alapján a vizsgált vegyületek színeképében fellépő sávok négy csoportra oszthatók. Bár az egyes csoportokon belül a sávok magasság és hullámhossz szempontjából kisebb-nagyobb különbséget mutatnak, mégis ugyanazoknak az elektronátmeneteknek felelhetnek meg.

A $b.$ és $c.$ sávok a benzol-kromofór 269—229 $m\mu$ közötti π -elektron-ugrásaihoz tartoznak.^{19, 20} E sávcsoporthoz ugyanis a benzolszármazékok színeképében erősen deformálódik és eltolódik, ezenkívül a sávok száma 8-ról 2-re csökken. A sávcsoporthoz nagy érzékenységet azzal magyarázzák,²¹ hogy tiltott átmenetnek eredője és az átmenet valószínűségét kis szerkezeti változás is erősen befolyásolja. Az 1., 3., 4., 5., 12. és 13. vegyületek csak a $b.$ és $c.$ sávot tartalmazzák.

¹⁷ R. Kremann: Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften u. chemischer Konstitution. Dresden u. Leipzig (1937), 110. old.

¹⁸ G. Scheibe: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges 59, 2617 (1926).

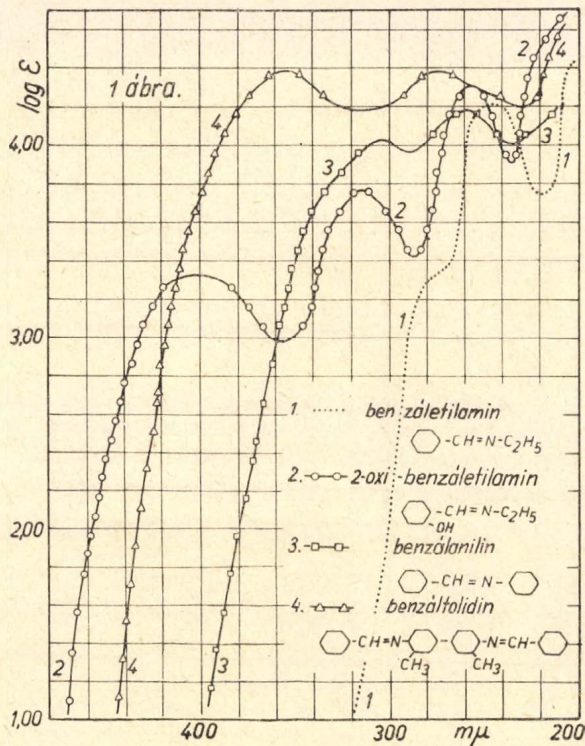
¹⁹ G. Scheibe-Frömmel: Molekülspektren. Leipzig (1936).

²⁰ H. Mohler: Lösungsspektren. Jena, Fischer 1937.

²¹ Förster: Z. physik. Chem. (B) 42, p. 39 (1939).

Az 1. vegyületben (1. ábra, 1. görbe) a *b.* sáv csak az elnyelési görbe inflexiójaként mutatkozik. A görbe lefutása teljesen azonos, mint a Tsumaki és Tsuchida¹³ által vizsgált dibenzál-etilén-diaminé, csak a kétszeres molekulasúlynak megfelelően az utóbbi $\log \varepsilon = 0.302$ értékkel magasabban abszorbeál. Ugyanez a viszony áll fenn a 2. vegyület (1. ábra, 2. görbe) és az említett kutatók által vizsgált di(-o-oxi-benzal)-etiléndiamin elnyelési színeképe között is.

A 3. vegyület színeképében (1. ábra, 3. görbe) a belépő új aromás gyűrű a várakozásnak megfelelően a *b.* sáv extinkcióját $\log \varepsilon = 0.735$



értékkel emeli és 25.3 m μ -nal a vörös felé tolja. Ezzel szemben a *c.* sáv 14 m μ -nal a látható felé tolódik, magassága pedig $\log \varepsilon = 0.43$ értékkel csökken.

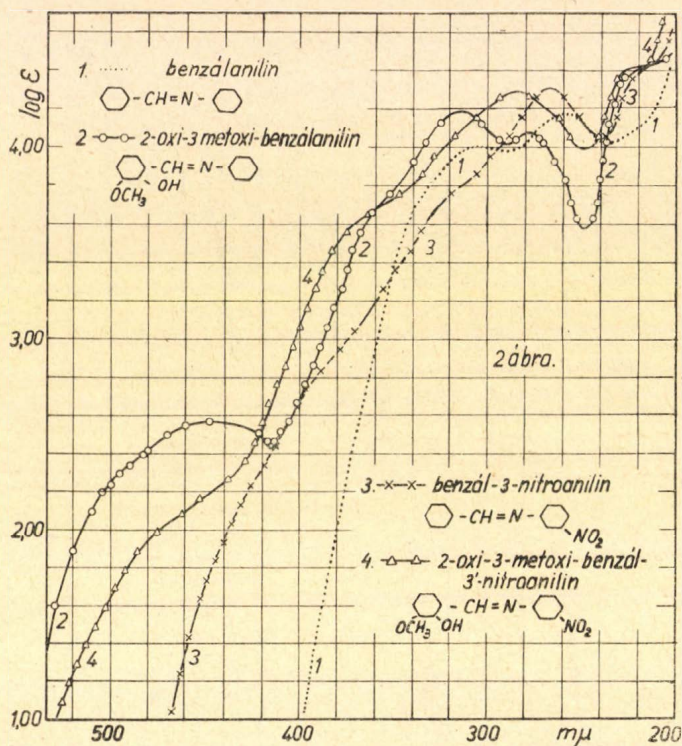
A 4. vegyület (1. ábra, 4. görbe), amely lényegében két benzál 2-metil-anilinból van felépítve, új kromofort nem tartalmaz s így a 3. vegyület görbéjével szemben (1. ábra, 3. görbe) *b.* sáv $\log \varepsilon = 0.327$ értékkel magasabb és 52 m μ -nal a vörös felé van eltolva, míg a *c.* sáv $\log \varepsilon = 0.224$ értékkel magasabb és 16 m μ -nal tolódott el a vörös felé.

Az 5. vegyület színeképe (2. ábra, 3. görbe) a metahelyzetű $-\text{NO}_2$ csoport hatását mutatja 3. vegyület (2. ábra, 1. görbe) színeképére. Amint azt Scheibe¹⁸ más benzolszármazékok és a nitrobenzol színeképének vizs-

¹³ R. Tsuchida, T. Tsumaki: Bull. chem. soc. Japan (13) 8, 527 (1938).

gálatánál tapasztalta, a nitro-csoport itt is erősen elmosza a benzol-sávokat, de határozott önálló sávval nem jelenik meg. A szintén csak *b.* és *c.* sávot tartalmazó 12. és 13. vegyületről később lesz szó.

A 6., 7., 8., 9., 10., 11., 14., 15., 16., 17. és 18. számú vegyületekben fellépő *d.* sáv valószínűleg a 206–193·6 $m\mu$ között fekvő másik benzol-sáv csoportnak felel meg. Jól azokban a spektrumokban észlelhető, amelyekben a többi sáv is bizonyos mértékben eltolódott a látható felé.

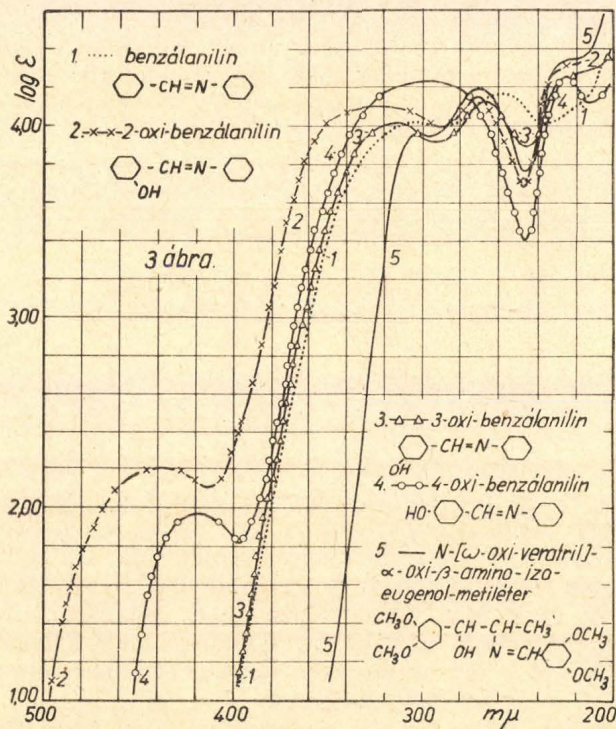


Az *a.* sávok a Tsumaki és Tsuchida¹³ által a di-(2-oxi-benzal)-etilén-diamin színeképpen 420 $m\mu$ -nál talált sávnak felelnek meg. Az 1., 2. (1. ábra, 1., 2. görbe), továbbá a 3. és 6. vegyületek (3. ábra, 1., 2. görbe) színeképet összehasonlítva láthatjuk, hogy a $CH=N$ -csoporthoz 2-helyzetben OH-csoportot bevezetve, új sáv lép fel.

Annak eldöntésére, hogy a hidrogén-híd vagy pedig heterogyűrű kialakulásáról lehet-e szó, felvettem a 9. vegyület (3. ábra, 3. görbe) színeképet is, amelynél feltételezhető egy hatos heterogyűrű kialakulása, azonban ennek a színeképében az *a.* sáv hiányzik. A 10. vegyület színeképében (3. ábra, 4. görbe), azonban, amelynél a hidroxil-csoport 4-helyzetben van, szintén fellép az *a.* sáv, pedig itt sem heterogyűrű, sem hidrogén-híd kialakulása nem valószínű.

Amint a 2., 6., 7., 8., 10., 11., 14., 15., 16. és 17. vegyületek színeképéből látható, mindenütt fellép az *a.* sáv, ahol a $-CH=N-$

szénatómjához fűződő gyűrűn 2- vagy 4-helyzetű hidroxilcsoport van. Viszont a 18. vegyületnél (3. ábra, 5. görbe), ahol az azometin-csoporthoz *a*-helyzetben fekvő *alifás* hidroxilcsoport esetén szintén megvan a lehetőség úgy a hidrogén-híd, mint a heterogyűrű kialakulására, csak a *b.*, *c.* és *d.* sávok jelennek meg, míg új sáv nem lép fel. E vegyületben a két aromás gyököt telített szénlánc választja el. A benzalanilinnal szemben (3. vegyület, 3. ábra, 1 görbe) a sávok extinkciója alacsonyabb *b.* sávnál $\log \epsilon = 0.087$ -tel, *c*-nél $\log \epsilon = 0.024$ értékkel, ezenkívül a *b.* sáv $0.5 \text{ m}\mu$ -nal, a *c.* sáv $10.7 \text{ m}\mu$ -nal van az ibolya felé eltolódva.

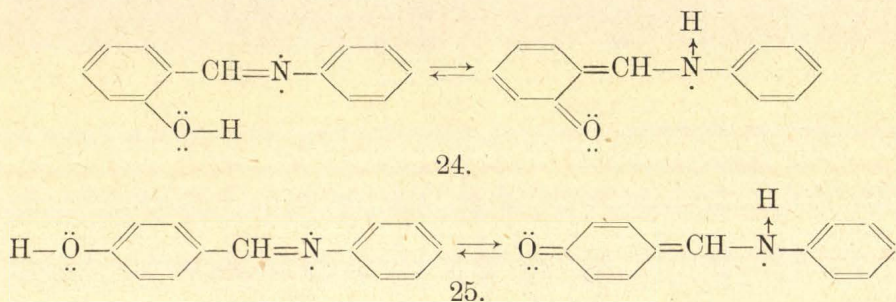


Mivel az *a.* sáv csak 2- és 4-helyzetben levő hidroxil esetén mutatkozik, kizárt, hogy ez akár hidrogén-hídhoz, akár egy heterogyűrűhöz tartozzék. Ez alapon csak olyan molekulaátrendeződés lehetséges, amely csak o- és p-hidroxil esetén lép fel, de m-helyzetűnél nem. Ezért feltételezhetjük a benzolgyűrű chinoidális átrendeződését. Emellett szól az is, hogy *Scheibe*¹⁸ szerint a chinonok szinképében a hidrochinonéhoz képest 425 μ körül egy új sáv van, amelynek helyzete megfelel az *a.* sávok helyzetének. A chinoid szerkezettel igazolható az a tény is, hogy éteresített hidroxil esetén nem lép fel az *a.* sáv. Viszont az *a.* sáv mindazon vegyületeknél megvan, amelyek 2- vagy 4-helyzetű hidroxilcsoportot tartalmaznak. A chinoid szerkezet kialakulása egybeesik a molekula enaminná való átrendeződésével.

Ez a tény pedig arra vall, hogy az azometinek legalább részben enaminná alakulnak.

Ez az eredmény ellentétben áll *v. Auwers* és *Wunderling*⁴ megállapításával; ők ugyanis az aromás gyököt nem tartják eléggé lazító gyöknek ahhoz, hogy enaminná való alakulást idézzon elő. Ezzel szemben kísérleteimből kitűnik az, hogy ha az enaminforma chinoid-rendszerhez vezet, akkor az ilyen irányú tautomeria semleges oldatban is bekövetkezik. Tehát a *Pope*⁵ által feltételezett chinoidális átrendeződéshez az általam vizsgált vegyületsorban nincsen lúgra szükség. Az *a.* sáv aránylag nagy intenzitása arra mutat, hogy amennyiben az enamín alak kialakul, úgy az lesz az uralkodó, mint azt *v. Auwers* és *Wunderling* is állítja.

Az aldimin-enamín tautomeria, amely voltaképpen protomeria és elektromeria, a *Hückel* által használt jelölésmódot alkalmazva a 2-oxi-benzál-anilín (24) és a 4-oxi-benzál-anilín (25) esetében a következő módon írható fel:



ahol a vonások egy pár kötőelektront, a pontok a kötésben részt nem vevő külső elektronokat jelentenek, a nyíl pedig azt fejezi ki, hogy mindkét kötőelektron a nitrogénatomból származik. Az elektron elrendeződés alapján még másféle tautomér alakokat is föl lehet tételteni s a vegyületet ezek közti termékének lehet tekinteni. De a többi tautomérforma nemcsak orto- és para-, hanem meta-helyzetű hidroxil esetén is felléphet s így az elnyelési színek értelmezésére nem alkalmas. Emiatt ismertetésüktől eltekintek.

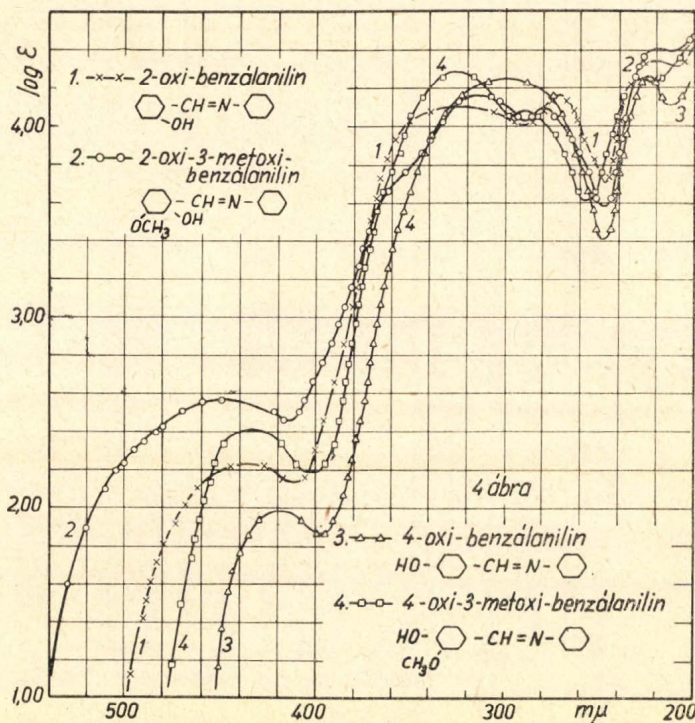
A chinoidális átrendeződés nemcsak új sávot hoz létre, hanem a Π -elektronfelhő abszorpcióját is lényegesen befolyásolja.

A 6., 9. és 10 vegyület színeképét összehasonlítva (3. ábra) a 3. vegyületével, kitűnik, hogy a 3. vegyület sávjait (3. ábra, 1. görbe) a látható felé legjobban eltolja a 2-helyzetű (orto-helyzetű) OH-csoport (3. ábra, 2. görbe), kevésbé a 4-helyzetű (3. ábra, 4. görbe) és legkisebb mértékben a 3-helyzetű (3. ábra, 3. görbe) hidroxilcsoport. A 3. vegyület *b.* és *c.* sávja tisztán megmarad oxi-származékoknál 3-helyzetben a 9. vegyületnél, kevésbé tiszta 2-helyzetben, 4-helyzetben pedig egybeolvad a két sáv.

A 7. és 11. vegyület színeképében (4. ábra) a hidroxillal szomszédos metoxi-csoport hatása látható. A 6. és 7. vegyület színeképének összehasonlításából (4. ábra, 1. és 2. görbe) látható, hogy az OCH_3 bevezetése az *a.* sávra $\log \epsilon = 0.338$ nagyságú értéknövekedést s

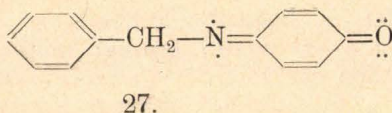
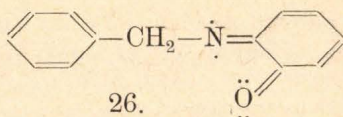
emellett a hosszabb hullámhossz felé való eltolódást ($12.4 \text{ m}\mu$) idéz elő, a *b.* sávot $10.7 \text{ m}\mu$ -nal ibolya felé, *c.* sávot $9.1 \text{ m}\mu$ -nal vörös felé tolja el.

A 8. vegyület a 7-kel összehasonlítva (2. ábra, 2. és 4. görbe) a nitrocsoport elmosó hatását mutatja. A sávok erősen a látható felé tolódnak el és alakjuk is változik. Különösen az *a.* sáv mosódik el. A 7. vegyülethez képest: *a.* sáv $11.8 \text{ m}\mu$ -nal tolódik vörös felé és $\log \varepsilon = 0.450$; *b.* sáv $48.5 \text{ m}\mu$ -nal tolódik el és $\log \varepsilon = 0.168$ értékkel növekszik; a *c.* sáv $128 \text{ m}\mu$ -nal tolódik el, extinkciója $\log \varepsilon = 0.168$ értékkel növekszik; a *d.* sáv pedig $5.2 \text{ m}\mu$ -nal tolódik el és $\log \varepsilon = 0.013$ értékkel csökken.

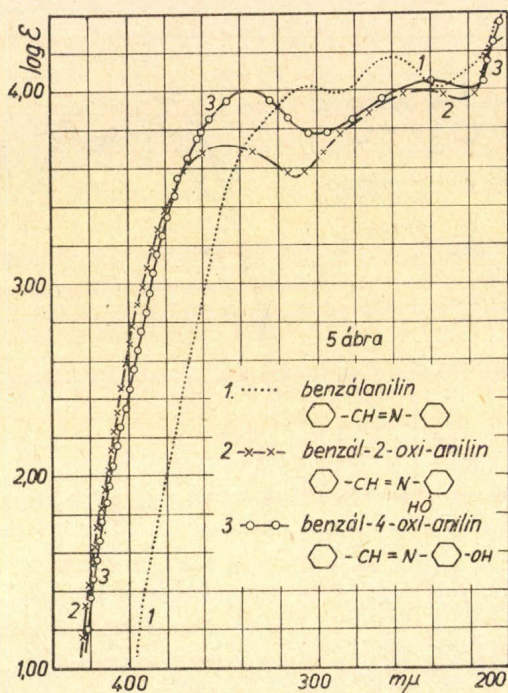


A 10. és 11. vegyület spektrumának összehasonlítása azt mutatja (4. ábra, 3. és 4. görbe), hogy a szubsztituens a *b.* és *c.* sávok összeolvadását csökkenti az *a.* sáv extinkcióját növeli $\log \varepsilon = 0.433$ értékkel és $15.8 \text{ m}\mu$ -nal a látható felé tolja el.

Hogy a chinoidális szerkezet kialakulása valóban enamin átrendeződés következménye, igazolja az, hogyha nem az azometin-kötés szénatomjához, hanem a nitrogénatomjához fűzött aromás gyűrűbe viszünk be rendre hidroxil csoportokat (12. és 13. vegyület, 5. ábra, 2. és 3. görbe), akkor nem lép fel az *a.* sáv, pedig elvileg a 2' és 4' helyzetben is kialakulhatna chinoidális szerkezet, pl. (26), (27).



Ezekben az esetekben azonban a kettős kötés nem szén és szénatom közé tolódna el, hanem újból nitrogén és szénatom közé kerülne, tehát nem az aldimin-enamin tautoméria következne be. Az, hogy a Schiff-bázis kötészvándorlás útján nem alakul át más Schiff-bázissá, *Auwers*⁴ vizsgálataiból is kitűnik. Tehát: *a chinoid szerkezet kialakulásának oka az aldimin-enamin tautoméria.*

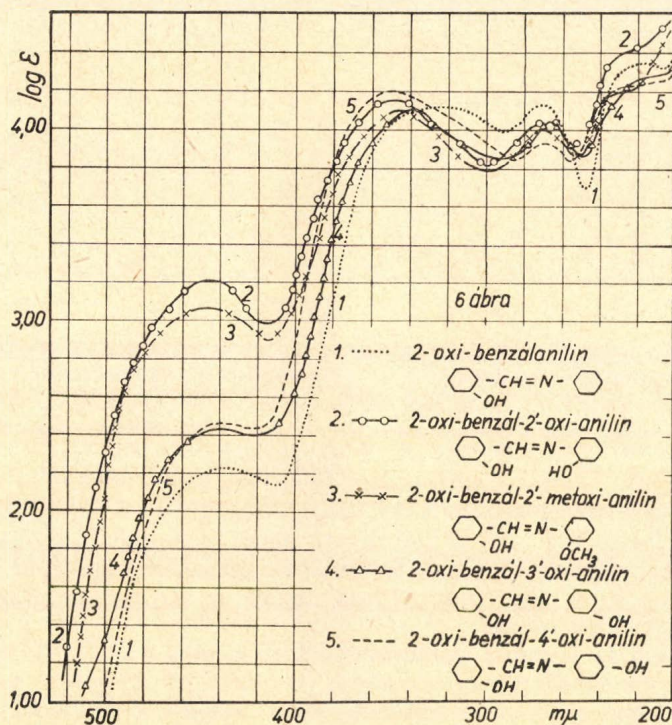


A 12. és 13. vegyület színekének a 3. színekével való összehasonlítása (5. ábra, 1., 2., 3. görbe) azt mutatja, hogy a hidroxilcsoportok a *b.* és *c.* sávok alakját és helyzetét kis mértékben megváltoztatják.

A 12. vegyületben (5. ábra, 2. görbe) a *b.* sáv magassága $\log \varepsilon = 0.31$ értékkel csökken és $42.3 \text{ m}\mu$ -nal a látható felé tolódik el; a *c.* sáv pedig $\log \varepsilon = 0.165$ értéknyi csökkenés mellett az ibolya felé tolódik el mintegy $15 \text{ m}\mu$ -nal. Ugyancsak ellentétes vízszintes eltolást okoz a 3. vegyület *b.* és *c.* sávjainál a 4-helyzetű OH is, amint ezt a 13. vegyület színeke mutatja (5. ábra, 3. görbe), a *b.* sáv $30.7 \text{ m}\mu$ -nyi eltolást mutat a vörös felé, a *c.* sáv $20.9 \text{ m}\mu$ -nal az ibolya felé; a *b.* sáv $\log \varepsilon = 0.016$, a *c.* sáv $\log \varepsilon = 0.128$ értékkel emelkedik.

A 14., 16., 17. vegyület színe különböző benzolgyűrűn elhelyezett hidroxil-csoportok kölcsönhatását mutatja (6. ábra, 2., 4. és 5. görbe).

A 6. vegyület (6. ábra, 1 görbe) és a 14. vegyület (6. ábra, 2. görbe) színeket összehasonlítva, láthatjuk, hogy a belépő új OH-csoport igen erős változást idéz elő, különösen az *a.* sáv magasságában, amelyet $\log \varepsilon = 0.977$ értékkel emel s $9.7 \text{ m}\mu$ -nal a látható felé tol el. A *b.* sáv $\log \varepsilon = 0.040$ értékkel emelkedik és $23.2 \text{ m}\mu$ -nal a vörös felé tolódik el. A *c.* sáv $\log \varepsilon = 0.091$ értékkel nő és $2.1 \text{ m}\mu$ -nal ibolya felé tolódik el. A *d.* sáv $\log \varepsilon = 0.104$ értékkel emelkedik és $2.2 \text{ m}\mu$ -nal vörös felé tolódik el.



Az *a.* sáv erős növekedése nem származhat újabb chinoidszerkezet kialakulásából, mert az adott molekulaösszetétel mellett egyidejűleg mindkét benzolgyűrű nem vehet fel chinoidális szerkezetet.

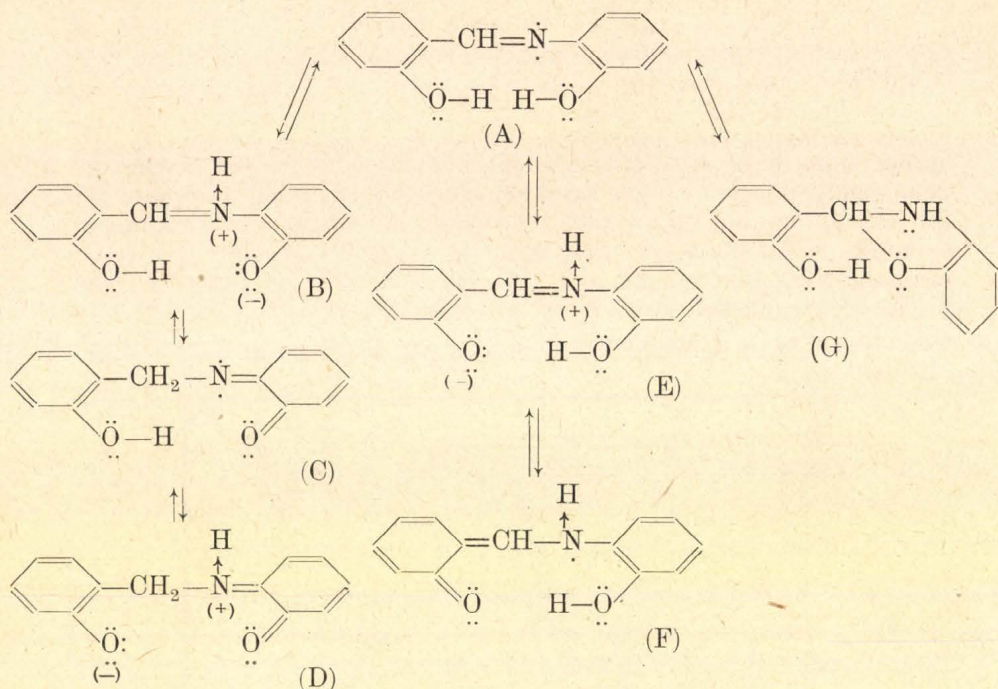
Hückel,²² Arndt és Eistert,²³ Kortüm²⁴ és Mohler²⁵ megmondásai és jelölésmódja szerint a 14. vegyületnek is több tautomér alakja lehetséges, amelyek egymással egyensúlyban állanak.

²² E. Hückel: Ztschr. Elektrochemie **43**, 752. és 827. old. (1937).

²³ K. Arndt u. F. Eistert: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 2040 (1938).

²⁴ Kortüm: Z. physik. Chem. (B) **42**, 39. old. (1939).

²⁵ H. Mohler: Beziehungen der Chemie zum neuen Weltbild der Physik, Jena 1939.



Annak eldöntésére, hogy ezen határformulák közül melyekről lehet szó, megvizsgáltam a 15., 16. és 17. vegyületek színképeit (6. ábra, 3., 4. és 5. görbe). Az *E*, *F* formulatípus ugyanis a 16. és 17. vegyületre is felírható, márpedig ezek színképe éppen az *a.* sáv magasságában tér el erősen a 14. vegyületétől, bár *b.*, *c.* és *d.* sávjuk hasonló lefutású; e módosulatok itt tehát lényeges szerepet nem játszhatnak. Viszont *B*, *C*, *D* formulával egyező módon a 17. vegyület is felírható, ez sem magyarázza tehát az *a.* sáv magasságában fellépő nagy különbséget.

Végül a *G* formula lehetőségének vizsgálatára a 15. vegyület színképét is meghatároztam (6. ábra, 3. görbe). E vegyület extinkció görbéje hasonló a 14. vegyületéhez; az *a.* sávja csupán $\log \varepsilon = 0.146$ értékkel alacsonyabb az előbbinél és $1.3 \text{ m}\mu$ -nal a vörös felé van eltolódva. A többi sáv még kisebb eltéréseket mutat. A két vegyület fényelnyelésének nagy hasonlósága a *G* formula lehetőségét kizárja. A 15. vegyület esetén ugyanis heterogyűrű nem alakulhat ki.

E megfontolások alapján az *a.* sáv magasságbeli változását tautómer átalakulással nem magyarázhatjuk; itt valószínűleg a kromofórok egymásra gyakorolt hatása forog fenn. Az *a.* sáv a legnagyobb átmeneti valószínűséget akkor éri el, amikor a két benzolgyűrű szubsztituensei legközelebb vannak egymáshoz.

A kísérleti eredményeket összefoglalva, a következőket állapíthatjuk meg:

1. A Schiff-bázisok nem tartalmaznak csupán az azometinkötésre jellemző kromofórt.

2. A Schiff-bázisoknál fennáll az aldimin-enamin tautóméria. Ezt olyan esetekben igazoltam exakt módon, amikor az enamin átrendeződés következtében szükségképpen chinoid gyűrűrendszer alakult ki.

3. Azometinek még akkor sem alakulnak át egymásba (pl. $R_1-CH=N-CH_2-R_2 \rightleftharpoons R_1-CH_2-N=CH-R_2$), ha a kötészvándorlás révén konjugált rendszer (pl. chinon-imin szerkezet alakulna ki (pl. 26., 27.).

4. Az orto-oxi-benzál-aminek színképében levő 3. sáv oka nem egy hidrogén-híd kialakulása, hanem csaknem bizonyosan a chinoid szerkezet.

5. Hasonlóképpen a heterogyűrű kialakulásának lehetősége is el-esik, mert ez a p-oxi-benzáلامineknel héttagú gyűrű képződésére vezetne.

* * *

Dolgozatomat a Magyar Királyi Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

Ezúton is hálás köszönetet mondok az Intézet igazgatójának, *dr. Kiss Árpád* egyetemi tanár úrnak, hogy állandó szíves útba-igazításával és nagybecsű tanácsaival dolgozatom elkészítését lehetővé tette. Továbbá köszönetet mondok *dr. Bruckner Győző* egyetemi c. rk. tanár és *dr. Fodor Gábor* egyetemi tanársegéd uraknak, hogy a vizsgált vegyületek rendelkezésemre bocsátásán kívül munkám folyamátát folytonos jóindulatú érdeklődéssel kísérték.

Über die Lichtabsorption und Konstitution der Schiff'schen Basen.

Es wurden die Extinktionskurven mehrerer Oxy-, Methoxy- und Nitro-Derivate des Benzal-aethylamins und des Benzal-anilins in abs. alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur aufgenommen. Auf Grund der Versuchsergebnisse konnten folgende Regelmäßigkeiten festgestellt werden:

1. Die Azomethine weisen allein keine spezifische selektive Lichtabsorption auf.

2. Es besteht bei Schiff'schen Basen die Enamin-Aldimin Tautomerie, die in jenen Fällen nachgewiesen werden konnte, wo infolge des Überganges in die Enamin-Form eine chinoide Umlagerung des Moleküls stattfindet und dadurch eine neue Bande um $440 m\mu$ auftritt. Sie liegt bei Benzochinon bei der gleichen Wellenlänge. Diese Bande tritt nur bei 2- bzw. 4-Oxy-Derivaten auf, nicht dagegen bei 3-Oxy-benzal-aminen.

3. Die Umlagerung $R_1-CH=N-CH_2-R_2 \rightleftharpoons R_1-CH_2-N=CH-R_2$ findet nicht einmal dann statt, wenn diese Bindungsverschiebung die Ausbildung eines chinoiden z. B. Chinon-Imin-Ringsystems zur Folge hätte.

4. Die charakteristische Bande der 2-Oxy- und 4-Oxy-benzalamine ist weder einer „H“-Brücke, noch einem Hetero-Ring zuzuschreiben, sie ist vielmehr durch die Ausbildung einer chinoiden Ringstruktur zu deuten.

5. Die Tautomerie-Möglichkeiten wurden auch nach *Hückel* durch Elektro-nenformeln klargelegt.

Eva Varga.

Cérium koloriméteres meghatározása.

Plank Jenő-től.

Érk. 1939. II. 28.

A cériumnak koloriméterrel való meghatározására Benz¹ dolgozott ki egy eljárást, de ez hosszadalmas és így nem nagyon terjedt el. Újabban Schemjakin² közölt egy módszert kis mennyiségű cérium meghatározására, mely azon alapszik, hogy galluszsav ammoniás közegben nátriumszulfít jelenlétében kék színreakciót ad cériummal. A reakciót sok ión már kis mennyiségben zavarja és levegő oxigénje is befolyásolja.

Megfigyeléseim szerint a tömény káliumkarbonátoldattal elegyített cerosóoldat oxidálva annyira erősen színezett, hogy így a cérium koloriméteres meghatározása lehetséges. Ha ugyanis cerosóoldathoz káliumkarbonátoldatot adunk, fehér csapadék, cerokarbonát $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ válik ki, de ez a csapadék a kémszer feleslegében feloldódik, mert káliumcerokarbonát $\text{K}_2\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_4$ képződik. Ilyen oldat levegővel érintkezve már elegyítéskor megsárgul, mert oxidáció folytán mindjárt kevés káliumpercerikarbonát³ keletkezik. Nyugodt állás közben, levegővel érintkezve, a szín mind erősödik és a cériumtartalom szerint sötétebb sárga, illetve vörösbarna színű lesz az oldat. Ugyanez a szín-erősség rövidebb idő alatt érhető el, ha az oldatot levegővel vagy oxigénnel összerázzuk.

Ilyen káliumpercerikarbonátot tartalmazó oldat cériumtartalma törzsoldattal összehasonlítva, egyszerű koloriméterben meghatározható. Még egyszerűbben és összehasonlító oldat nélkül végezhető el a meghatározás, ha Pulfrich-féle fotométert használunk a mérésekhez.

A káliumpercerikarbonát erősen színezett vegyület, emiatt kis mennyiségű cérium meghatározása így elvégezhető, sőt töményebb cériumoldatot megfelelően hígítani kell, hogy a fényelnyelés mérhető legyen.

Kísérleti rész.

A káliumpercerikarbonátoldat fényátbocsátásának méréséhez mindig Pulfrich-féle fotométert használtam összehasonlító oldat nélkül.

Az elővizsgálatok azt mutatták, hogy az oldat színerőssége a cériumtartalommal erősen változik, eldöntendő volt azonban, hogy a színerősség arányos-e az oldat cériumtartalmával, vagyis érvényes-e ez esetben a Beer-féle törvény. Ennek eldöntése végett különböző töménységű cériumoldatok fényátbocsátását mértem különböző hullámhosszúságú fényben. A mérési eredményekből kiszámítottam a különböző színű fényre vonatkozó extinkció-koefficienseket és ezeknek logaritmusát a fény hullámhosszúságának függvényeként rajzoltam fel (1. ábra). A görbék párhuzamossága azt jelenti, hogy az oldatok

¹ E. Benz, Zschr. angew. Chemie **15**, 297, 300 (1902).

² F. M. Schemjakin, Zentralbl. **106**, II. 3551 (1935).

³ A. Job, Compt. rend. **128**, 1098 (1899). — Job a káliumpercerikarbonátot $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ összetétellel sötétvörös kristályokban állította elő.

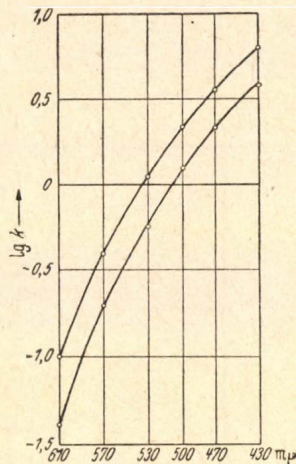
cériumtartalma és extinkció-koefficiensei között egyenlő összefüggés van, vagyis ilyen adatokra érvényes a Beer-féle törvény.

A felrajzolt görbék — egyszersmind a káliumpercerikarbonátoldat „jellemző szín-görbéi” — azt mutatják, hogy — rövidebb hullámhosszúságú fényt kevésbé bocsátja át az oldat, legjobban tehát az ibolya fényt nyeli el. Ennek megfelelően legcélszerűbb a cériumtartalom meghatározásához a Zeiss-féle „S 43” jelű fényszűrő alkalmazása és ezért az összes mérések e fényszűrő közbeiktatásával történtek.

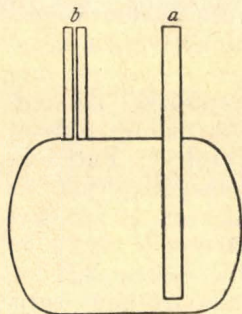
A rendszeres vizsgálatok megkezdése előtt még kellett oldanom a cerioionok gyors és tökéletes oxidációját. Job⁴ ugyan közleményében azt írja, hogy a káliumcerokarbonátoldat kevés hidrogénperoxiddal oxidálva hónapokig eláll, mégsem követhettem ezt az utat. Ha ugyanis kevés hidrogénperoxidot alkalmazunk, az oldat tiszta marad, de nincs teljesen oxidálva, ha ellenben feleslegben alkalmazzuk a hidrogénperoxidot, az oldat cériumperoxidhidrát leválása miatt zavaros lesz. Különféle megoldások közül legalkalmasabbnak bizonyult az oxigénnel való osszerázás. Úgy jártam el, hogy a felesleges tömény káliumkarbonátoldattal elegyített cerosóoldatot vízzel ismert térfogatra hígítottam, azután betöltöttem a rázóedénybe (2. ábra) és az *a* csövet összekötve oxigénnel telt gazométerrel, 1—2 percig oxigént vezettem át. Ekkor lezártam a *b* csövet és megindítottam a rázást, miközben a rázóedényben csekély oxigéntúlnyomás volt. Ilyen körülmények között 10—15 perc alatt befejeződött az oxidáció. A rázás megszűntetése után az edényt megdöntve, a *b* csövön kifolyó oldattal megtölthető a mérőküvetta.

Az oldat cériumtartalma és fényelnyelése közötti összefüggés megállapítására ismert töménységű cerosulfátoldatot készítettem, mely cm^3 -ként 4,032 mg cériumot tartalmazott. A szükséges tömény káliumkarbonátoldatot úgy készítettem, hogy 100 g káliumkarbonátot 100 cm^3 langyos vízben feloldottam és kihűlés után szűrtem.

Minden egyes meghatározáshoz pontosan lemerít cerosulfátoldatot felesleges káliumkarbonáttal elegyítettem és a fenti eljárás szerint oxidáltam. Az így előkészített oldatot 2,5 vagy 50 mm-es küvettába töltöttem és megmértem a fényátbocsátását. Ha az oldat 0,2 mg Ce/cm^3 -nél töményebb volt, 2,5 mm-es, ha ennél hígabb volt, de legalább 0,02 mg cériumot tartalmazott cm^3 -ként, 50 mm-es küvettát használtam.



1. ábra.



2. ábra.

⁴ Job, Compt. rend. 126. 246 (1898); 128. 1098 (1899).

A fotométeren leolvasott számos extinkciók középértékei és az azokból számított extinkciós koeficiensek különböző töménységű cériumoldatok esetén az alábbi táblázatban vannak összefoglalva:

Táblázat.

Küvetta- méret és fényszűrő	Ce mg/cm ³	Leolvasott extinkciók középértékei	Extinkció koeficiens k	k átszá- mítva 1 mg Ce/cm ³ -re
2,5 mm „S 43“	2,016	1,61	6,45	3,19
	1,612	1,29	5,16	3,20
	1,209	0,98	3,92	3,24
	0,806	0,65	2,60	3,22
	0,403	0,32	1,30	3,22
	0,201	0,16	0,64	3,18
	0,161	0,122	0,49	3,06
50 mm „S 43“	0,120	1,66	0,33	2,75
	0,100	1,435	0,287	2,87
	0,080	1,158	0,231	2,88
	0,040	0,610	0,122	3,05
	0,020	0,278	0,056	2,80

Ha felrajzoljuk az extinkciós koeficienseknek a cériumtartalom szerinti változását, a két küvettának megfelelően két, a nullpontba futó egyenest kapunk, ami az egyenesarány, vagyis a Beer-féle törvény érvényességét mutatja.

A táblázat utolsó oszlopában 1 mg Ce/cm³ töménységű oldatok 1 cm vastag rétegére átszámított extinkciós koeficiensei vannak feltüntetve. Ezek az értékek egymás közt egyenlők; ami csekély eltérés észlelhető, az a méréspontosság határoeltságának következménye. Ezen értékek jelentősége abban van, hogy így számítással lehet a cérium-tartalmat meghatározni.

A cérium koloriméteres meghatározása tehát oly módon végezhető el, hogy a cerosóoldatot felesleges tömény káliumkarbonátoldattal elegyítjük és vízzel ismert térfogatra feltöltve, oxigénnel rázzuk, míg a káliumpercerikarbonáttól származó szín már nem változik. Ez kedvező feltételek mellett 10—15 perc alatt elérhető. Az oxidált oldatot színerőssége szerint 2,5 vagy 50 mm-es küvettába töltve, Pulfrich-fotométerben, „S 43“-as színszűrőt közbeiktatva, megállapítjuk az extinkciót (a fényelnyelés negatív logaritmusát). Ha ezt az értéket elosztjuk a cm-ekben kifejezett küvettamérettel, kiadódik az ú. n. extinkciós koeficiens, mely érték 2,5 mm-es küvetta esetén 3,2-del, 50 mm-es küvettánál 2,9-del elosztva, az oldat cériumtartalmát adja meg mg/cm³-ben.

Megjegyzendő még, hogy a meghatározás ily módon közvetlenül csak akkor végezhető el, ha Fe, Co, Ni, Cr, Au, Pd, V, Er, Pr, Nd

ionok nincsenek jelen, mert ezek felesleges tömény káliumkarbonát-oldatban oldható színes vegyületeket létesítenek. A többi ion vagy csapadékot ad, vagy szintelen oldatot eredményez. Külön kell megemlíteni, hogy arzénessav jelenlétében a ceriionok csak ceriionokká oxidálódnak, ha pedig az oldat eredetileg cerivegyületet tartalmazott, azt cerovegyületté kell redukálni, hogy percerivegyületté lehessen oxidálni.

A koloriméteres módszernek a zavaró ionok jelenlétében való kiterjesztésére folyamatban vannak.

Colorimetrische Bestimmung des Ceriums.

Eine Cerosulfat Lösung kann nach Zusatz von überschüssiger konzentrierter Kaliumkarbonatlösung durch Sauerstoff zu Kaliumpercerikarbonat oxydiert werden und die farbige Lösung, so zur colorimetrischen Bestimmung des Ceriums benützt werden. (Siehe auch Zschr. f. analyt. Ch.)

E. Plank.

Vizsgálatok az emulsin néhány enzimjének chromatographikus szétválasztásáról.

Tóth Gézá-tól.

— A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1939. IV. 13.

Elméleti rész.

Az emulsin különböző enzimjei.

Már egy évszázaddal ezelőtt megfigyelte *Robiquet*,¹ hogy a keserűmandulából készült kivonat az amygdalint bontja. Hogy pedig az emulsin specifikusan a β -d-glukozidázokat bontó enzim, azt *E. Fischer*² alapvető kísérletei óta tudjuk, aki megállapította, hogy a β -methylglukozidot az emulsin, az α -methylglukozidot pedig az élesztő kivonata bontja. Azóta igen sok β -glukozid és oligosaccharid (legismertebbek a salicin, helicin, β -phenylglukozid, cellobióz, gentiobió z stb.) bontását vizsgálták meg és ma már bizonyos, hogy mind e hidrolízisek ugyanazon enzim, a β -d-glukozidáz hatására vezethetők vissza.

Későbbben, amikor a meghatározási módszerek finomultak és az emulsin vizsgálatát mind több és több glukozidra terjesztették ki, akkor ismeretessé vált, hogy nemcsak a β -d-glukozidok, hanem a galaktozidok, mannozidok, arabinozidok, xylozidok, glukozaminidek stb. is többé-kevésbé bomlanak mandulakivonattal.³ Felmerült már most a kérdés, hogy e különböző glukozidokat mind más és más enzim bontja-e el, avagy csak néhány, kevésszámú enzim.

A kérdés eldöntésére *Helferich* és munkatársai³ megvizsgálták a különböző tisztasági fokú emulsinkészítmények hatását az előbb

¹ *Robiquet* u. *Boutron-Chalard*, Annales de Chim. et de Phys. [2] 44, 352 (1829). Az amygdalin szerkezetét lásd: *G. Zemplén*, Ber. d. d. chem. Ges. 57, 698 (1924).

² *E. Fischer*, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2985 (1894).

³ Az idevágó irodalom összeállítása: *B. Helferich*, Ergebnisse d. Enzymforschung 2, 74 (1933); 7, 83 (1938).

felsorolt glukozydokra. Ha a fermentkészítmény fokozatos tisztítása folyamán a különböző glukozydokra gyakorolt hatások párhuzamosan haladnak, úgy nincs ok arra, hogy többfajta enzim létezését tételezzük fel. Ha azonban pl. két substratumra vonatkozó viszonylagos hatásérősség lényegesen eltolódik a tisztításánál, akkor a két glukozydót különböző enzimek bontják. Ily vizsgálatok alapján a β -d-glukozydáz, α -d-galaktozydáz, β -d-glukuronidáz és β -N-acetylglukozaminidáz egymástól különböző enzimeknek bizonyultak. Hasonló eredményre vezettek *Helperich*nek azon kísérletei is, melyeknél az enzy mkészítményt nem tisztításnak, hanem részleges elroncsolásnak vetette alá (O_3 , OsO_4).

Chromatographikus szétválasztás.

Újabban a chromatographiás adszorpciós módszert⁴ nemcsak színes, de színtelen anyagoknak a szétválasztására és tisztítására is eredménnyel alkalmazták. Így *Adler* és *Michaelis*,⁵ továbbá *Euler* és *Adler*⁶ a cozymáz és codehidráz II. elválasztását írták le, az élesztő-cozymáz tisztítása pedig *Euler* és *Schlenk*-nek sikerült.⁷

Intézetünkben néhány éve dolgozunk enzimek chromatographiás szétválasztásán; alább az emulsinban előforduló β -d-glukozydáz, α -d-galaktozydáz és *chitináz*⁸ szétválasztásáról számolhatok be.

Lényeges különbség a régebbi, főleg *Willstätter*⁹ iskolája által kidolgozott egyszerű adszorpciós eljárások és a chromatographia közt az, hogy míg az előbbinél nagy aktivitású, de aránylag csekély mennyiségű adszorbenst használnak, addig itt az enzimhez viszonyítva igen nagy tömegű, de csak mérsékelt aktivitású adszorbens szerepel. Előnyösnek bizonyult a bauxitpor, melyet már régebbi kísérleteinknél is eredménnyel használtunk fel.⁸

Minthogy adszorpció után a bauxitoszlop még a kvarclámpa fényénél sem mutatott fel rétegződést, az enzimek elhelyezkedését csak hosszadalmas analízisekkel lehetett megállapítani. Ha az oszlopot részekre vágva analizáljuk, ez a kísérleti időtartam meghosszabbodása folytán a kényes enzimekre nézve veszélyt jelenthet. Ezért az oszlop magasságának, továbbá az enzymoldat mennyiségének változtatásával a kísérleteket úgy vezettük, hogy az egyikfajta enzim lehetőleg teljesen elnyelődjék, míg a többi nagyrészt átmenjen az oszlopon. Kísérleteinknél tehát az oszlop magassága, az adszorbens mennyisége, továbbá az enzymoldat koncentrációja és térfogata fontosabb szerepet játszott, mint színes anyagok szétválasztásánál.

Minthogy az adszorpció menetét nagy mértékben befolyásolják kísérő anyagok is, a különböző eredetű emulsinkészítmények eltérő eredményeket adnak. Míg pl. a Merck-féle emulsinnál, különböző szállítmányoknál is mindig sikerül a kísérlet, addig a keserűmandulá-

⁴ L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode, Grundlagen, Methodik, Anwendungen. 2. Aufl. Wien, J. Springer, 1938.

⁵ E. Adler u. M. Michaelis, Z. physiol. Chem. **238**, 261 (1936).

⁶ H. v. Euler u. E. Adler, Z. physiol. Chem. **238**, 233 (1935).

⁷ H. v. Euler u. F. Schlenk, Z. physiol. Chem. **246**, 64 (1937).

⁸ W. Grassmann, L. Zechmeister, R. Bender u. G. Tóth, Ber. d. d. chem. Ges. **65**, 1706 (1932); **67**, 1 (1934).

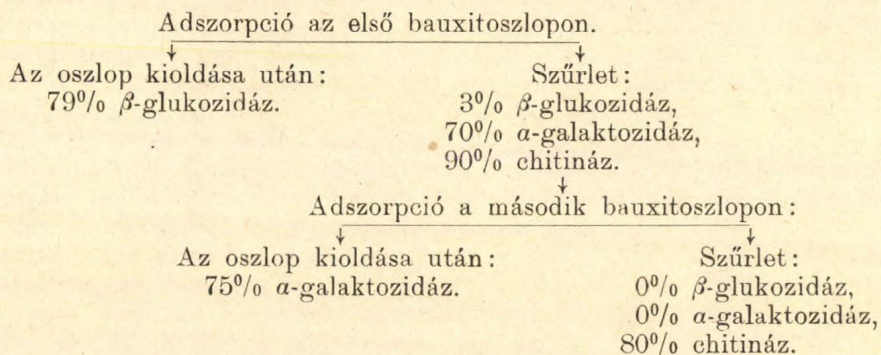
⁹ R. Willstätter, Untersuchungen über Enzyme. Berlin. J. Springer, 1938.

ból *Willstätter* és *Csányi*¹⁰ szerint előállított készítmény chromatographikus adszorpciójánál az alábbi előírat alig vezet célhoz.

A kísérő anyagok maguk is adszorbeálódván az oszlopon, az adszorpció megismétlése váratlan eredményekhez vezethet. Ilyen eset áll fenn az α -galaktozidáznál, mely pl. egy 5 cm-es bauxitoszlopon először majdnem egészen áthalad, míg az adszorpció megismétlésénél már 3.5 cm-es oszlopmagasság is elegendő a teljes adszorpcióhoz.

A β -*d*-glukozidáz, α -*d*-galaktozidáz és *chitináz* szétválasztása már most a következőképen történik: 5 cm magas bauxitoszlopon 25 cm³ 4%-os emulsin (Merck) oldatot szívattunk át lassú áramban. A β -glukozidáz majdnem teljesen rögzítődik, míg a másik két enzim nagyrészt a szűrletbe megy át. Ha most a szűredéket 3.5 cm-es oszlopon újból chromatographáljuk, akkor az α -galaktozidáz marad az oszlopon adszorbeálva, míg a *chitinázt* majdnem teljesen a szűredékben találjuk meg. Az adszorbeált fermentek kioldása híg ammoniával könnyen sikerül.

Ha az adszorpció előtt az egyes enzimek mennyiségét 100%-nak vesszük, akkor a kísérlet menetét az alábbi vázlat szemlélteti:



Látjuk, hogy e három enzim szétválasztása chromatographikus adszorpcióval jól sikerül és hogy az adszorpciós rangsor a következő: β -*d*-glukozidáz, α -*d*-galaktozidáz, *chitináz*.

Végül kísérleteket végeztem arra vonatkozólag is, hogy nem lehet-e a β -glukozidáz részleges adszorpciója révén a különböző substratumokra gyakorolt hatásban eltolódásokat előidézni. Azonban az emulsinnál a salicin, cellobióz és laktóz bontóképeség arányát az adszorpció folyamán nem sikerült megváltoztatni.

Dr. Bálint Péterné úrhölgynek köszönetet mondok a kísérleteknél való közreműködésért.

Kísérleti rész.

Meghatározási módszerek.

A β -glukozidáz hatását *Weidenhagen*¹¹ szerint mértem, salicin lebontásával. Evégből 9.93 g salicint 49 cm³ 0.1 n-acetátütöközővel

¹⁰ Z. physiol. Chem. **117**, 172 (1921).

¹¹ Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **79**, 591 (1929).

(pH 4.7) 200 cm³-re töltöttem fel. E törzsoldat 20 cm³-éhez 0.625 cm³ enzymoldatot (eluátumok vizsgálatánál 5.0 cm³-t) 25 cm³-re egészítettem ki, majd 0 és 30^{perc} múlva (30 C°) 10–10 cm³-t *Bertrand* szerint megtrááltam.

Az *α-galaktozidáz*-hatás mérésére¹¹ 5.5 cm³ tiszta kristályos raffinózt és 10 cm³ 0.1 n-acetátütközöt (pH 4.7) 50 cm³-ben oldottam. 12 cm³ ilyen törzsoldat és 4 cm³ enzymoldat elegyét 30°-on néhány csepp toluol jelenlétében állni hagytam és ebből 4–4 cm³-t 0, 22 és 70 órai várás után *Bertrand* szerint trááltam.

A *chitináz*-hatás mérése⁸ a következő oldatból történt: 0.1 g chitodextrin (jódszám = 20),¹² 4 cm³ toluol tartalmú víz, 1.4 cm³ acetátütköző (pH 4.7) és 1.3 cm³ enzymoldat elegyből 0 és 22 órai állás után (30 C°) 3–3 cm³-t 20 cm³ 0.02 n-jódoldatba pipettázunk, majd *Willstätter* és *Schudel*¹³ szerint meghatározzuk az aldóz mennyiségét.

A chromatographikus adszorpció menete.

Finomra porított kereskedelmi bauxitot folyadékáteresztő képességének növelése végett 30 súly-% kvarchomokkal jól elkeverünk. Ebből az elegyből 18 g-ot függélyes, szűrőfenékkal ellátott adszorpciós csőbe 6–7 részletben lazán beletömünk (átmérő 2 cm, rétegvastagság 5 cm) és az oszlopot 10 cm³ fenti acetátütközővel átöblítjük. A folyadék nagy része az oszlop megnedvesítésére használdik el, a maradék 2–3 cm³ átszívárgásához ½ óra szükséges. Most a csőbe 25 cm³ emulsinoldatot öntünk, amely a következőképen készül: 1 g emulsint (Merck) 5 cm³ fenti acetátoldattal és 20 cm³ deszt. vízzel hűvös helyen ½ órát állni hagyunk és a zavaros oldatot papíron átszűrjük. A szűrletből az első 10 cm³-t, amely a mosófolyadékot szorította ki, elvetjük és a következő 14–15 cm³-t használjuk fel az enzyme meghatározásához. Szívás közben az átszívárgáshoz mintegy 5 óra szükséges.

Eluálás céljából az oszlopot kinyomjuk a csőből, 25 cm³ 0.1 n-NH₃-oldattal negyedórát rázzuk, majd vízzel kétszeresére hígítva lecentrifugáljuk. Utána mosás következik, kétszer 50 cm³ vízzel. Az egyesített oldatokból (150 cm³) félórai erős centrifugálással a lebegő bauxit majdnem teljesen leválasztható. Néhány csepp ecetsavval az oldatot pH 4.5-re állítjuk be.

Az *α-galaktozidáz* rögzítése céljából az első oszlop szüredékének 13 cm³-ét egy újabb, 3.5 cm magas bauxitoszlopon chromatographáljuk. Előzetesen ezt a csövet is 5 cm³ acetátütközővel mossuk át és az enzymoldat szüredékének első cm³-eit itt is elöntjük. A további 8 cm³ átszívárgása, melyből a meghatározásokat végeztem, alig 1 órát vett igénybe.

A második oszlop eluálása hasonló módon történt, mint az elsőé, csupán az oldatok mennyisége volt arányosan kevesebb (13 cm³ 0.1 n-NH₃ és összesen 62 cm³ víz).

Három párhuzamos kísérlet (A, B, C) eredményeit az I., II. és III. táblázatok mutatják.

¹² Jódszám alatt értjük [az 1 g cukor által elfogyasztott 0.1 n-jódoldat cm³-einek a számát.

¹³ Ber. d. d. chem. Ges. 51, 780 (1918).

I. Táblázat.

A β -D-glukozidáz adszorpciója bauxitoszlopon.

Enzymoldat	Bontási idő (perc)	Fogyasztott 0.1 n KMnO ₄ (cm ³)			Glukóz (mg)			Salicin bon- tás %			Glukozidáz- tartalom (adszorpció előtt = 100%)		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Adszorpció előtt	0	0.50	0.24	0.68									
	30	13.59	13.47	14.36									
növekedés		13.09	13.23	13.68	43.0	43.5	54.0	17.2	17.4	18.0	100	100	100
Adszorpció után	0	0.28	0.60	0.16									
	30	1.00	0.60	0.66									
növekedés		0.72	0.00	0.50	2.0	0.0	1.5	0.8	0.0	0.6	4.7	0.0	3.3
Elució után	0	0.05											
	30	14.13											
növekedés		13.68			45.0			18.0			79		

II. Táblázat.

Az α -D-galaktózidáz adszorpciója bauxitoszlopon.

Enzymoldat	Bontási idő (óra)	Fogyasztott 0.1 n KMnO ₄ (cm ³)			Galaktóz (mg)			Raffinóz bon- tás %			Galaktózidáz- tartalom (adszorpció előtt = 100%)		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Adszorpció előtt	0	1.85	2.15	2.06									
	22	7.19	7.42	6.80									
	70	10.35	11.45	13.98									
növekedés		8.50	9.30	11.92	28.8	31.6	41.1	28.8	31.6	41.1	100	100	100
Első adszorpció után	0	2.70	2.95	2.55									
	22	6.30	5.04	5.60									
	70	9.30	7.75	10.87									
növekedés		6.60	4.80	8.32	22.2	16.0	23.2	22.2	16.0	23.2	77	51	69
Második abszorp- ció után	0	2.05	1.85	2.17									
	22	2.20	2.08	2.41									
	70	2.25	—	2.35									
növekedés		0.20	0.23	0.18	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	2.4	2.5	1.7
A második oszlop eluciója után	0	1.45											
	22	2.45											
	70	2.60											
növekedés		1.15			3.6			3.6			75		

III. Táblázat.

A chitináz adszorpciója bauxitoszlopon.

Enzymoldat	Bontási idő (óra)	Fogyasztott 0·02 n jódoldat			Chitodextrin bontás* 0/0			Chitináz-tartalom (adszorpció előtt = 100%)		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
Adszorpció előtt	0	7·05	6·90	5·79						
		10·20	10·20	9·24						
növekedés	22	3·15	3·30	3·45	18·2	19·1	20·0	100	100	100
Első adszorpció után	0		5·82	5·25						
	22		8·65	8·81						
növekedés			2·83	3·56	16·4	20·6		86	103	
Második adszorpció után	0	5·65	5·52	3·98						
	22	8·55	7·80	6·59						
növekedés		2·90	2·28	2·61	16·8	13·2	15·1	92	69	76

* Jódszám meghatározás alapján a chitodextrin 5 N-acetylglukozamin-gyököt tartalmaz. Ennek megfelelően 100%-os bontásnál a növekedés 17·3 cm³ 0·02 n-jódoldat lenne.

Über die chromatographische Trennung einiger Enzyme des Emulsins.

Durch chromatographische Adsorption können einige Enzyme des Emulsins (Merck) voneinander getrennt werden. Die β -Glucosidase wird an der ersten Säule festgehalten und durch nachherige Elution fast vollständig zurückgewonnen. Die α -Galaktosidase und Chitinase werden im Durchlauf vorgefunden. Bei der Wiederholung des Adsorptionsversuches wird die α -Galaktosidase festgehalten, während die Chitinase auch jetzt in das Filtrat geht. Salicinase, Cellobiase und Lactase des Emulsins erwiesen sich als identisch.

G. Tóth.

Az ólom, ón és antimon egymásmellett történő meghatározásáról.*

Hegedüs Margit-tól.

Érk. 1939. VI. 14.

Az ólom, ón és antimon egymásmelletti meghatározása nagy szerepet játszik a gyakorlatban a fémötvözetek, a tudományos vizsgálatoknál pedig, a minerológiában, a szulfidok vegyelemzésénél.

Ilyen analitikai feladatok megoldására ma a szikraspektum-analízis a legújszerűbb eszköz. A berendezés költségessége és a munkálatokhoz szükséges szakképzettség azonban ezt az eljárást nehezen megközelíthetővé teszi és a gyakorlat nem nélkülözheti a régi, nedves úton való eljárásokat. Ezek igen nagy számban vannak használatban; a mai analitika igényeit azonban sem pontosság, sem kiviteli

* A Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának május 2-i ülésén tartott előadás kivonata.

mód dolgában nem igen elégtetik ki. Ennek oka a feladat nehézségeiben rejlik, melyek: 1. az ólomnak tökéletes elválasztása az ón + antimontól; 2. az ónnak és antimonnak egymásmellett történő meghatározása és végül 3. az oxidimetriás ónmeghatározás maga. Munkám célja volt oly nedves úton való ólom-ón-antimon elválasztási és meghatározási eljárást kidolgozni, mely leküzdi a feladat nehézségeit és úgy pontosság mint technikai kivitel dolgában megfelel a mai analitika követelményeinek.

Csapadékképződés alapján az ólmot az ón + antimontól jól elválasztani nehéz feladat, mert itt részint indukált reakciók játszanak közre (szulfidos elválasztás), részint kémiailag kötött abszorpciók (metaantimonsavasólosó képződés a salétromsavas eljárásoknál) és egyéb nehézségek (pl. a kénsavasvas módszereknél a savanyúság fokától függ az ólomnak és az ón + antimonnak a fázisokban való eloszlása) teszik az eredményeket bizonytalaná. Ezeknél a közhasználatban levő eljárásoknál pontosabbnak és jobban kivitelezhetőnek ígérkezik az ón + antimon magasabb vegyértékű kloridjainak együttes ledesztillálása sósav jelenlétében a kénsavban feltárt anyagról. A visszamaradó ólomszulfát, a kénsav elfüstölése után az ólom meghatározására alkalmas állapotban van jelen. Ez az eljárás a továbbiakban csak akkor előnyösebb a régi módszereknél, ha az ónnak és antimonnak egymásmellett történő meghatározása kellő pontossággal elvégezhető. A feladat egyik része, az antimon meghatározása ón jelenlétében, néhány évvel ezelőtt a modern analitika szellemében megoldást nyert Szebellédy¹ jodometriás eljárásával. Ennek fordítottja azonban, az antimon mellett való ónmeghatározás ily pontossággal még megoldásra vár. Egy antimon jelenlétében is jól beváló oxidimetriás ónmeghatározás azonban csak akkor lesz megvalósítható, ha az oxidimetriás ónmeghatározások közös hibái előzőleg kiküszöböltenek. Munkám kísérleti részét tehát az ónmeghatározás kidolgozásával kezdtem meg.

Az ón nehezen redukálható tökéletesen és már közönséges hőmérsékleten oxidálódik a légköri oxigén hatására. A gyorsan oldódó fémek (vas, cink) nem jól redukálnak; ólommal és nikkellel tökéletes redukciót lehet elérni, de lassan hatnak. Gyors és teljes redukcióhoz jutottam, ha sok cinket és kevés kádmiomot alkalmaztam; a cink néhány perc alatt redukálta az ónnak több mint 99,5 %-át, a hátralévő 0,2—0,3 %-ot pedig a lassan oldódó kádmiium-darabka. A használatban lévő módszerek tekintetbe veszik a környező levegő oxigénjének zavaró hatását, valamint a reakcióelegyben oldott levegő oxigéntartalmát, de figyelmen kívül hagyják a mérőfolyadékokban oldott oxigén zavaró hatását. Pedig mint ahogyan már régen kimutatták² aszerint hogy a meghatározás gyorsabban vagy lassabban történik, hogy a reakcióközeg többé vagy kevésbé savanyú, a mérőfolyadék oldott oxigénje kisebb vagy nagyobb mértékben részt vesz a reakcióban. A jodometriás ónmeghatározások megkívánják az 1/10 n. jódatnak fém ónra való beállítását s így mind empiriás faktorrall

¹ Szebellédy, Magy. Chem. Folyóirat, 36. 2. 25.

² Boller, Disert. Zürich 1915. Treadwell: Kurz. Lehrbuch d. Analyt. Chemie, II. 587.

dolgoznak. Ennek oka nemcsak a mérőfolyadékban oldott oxigén zavaró hatása, hanem két másik különleges jodometriás jelenség is, mely az ön oxigénátvivő katalizátori hatásának tudható be. Egyrészt savanyúságtól és káliumjodidkoncentrációtól függően ily eljárásoknál az ön több-kevesebb színjódot szabadít fel,³ másrészt az ön a híg és állott jódoldatban képződött hipojodid visszaalakulását, mely normális körülmények között sósav hatására rögtön bekövetkezik, — mintegy negatív katalizátorként működve, — meggátolja, illetőleg késlelteti.⁴ Az említett hibák kiküszöbölésére elvettem a híg oldatokkal való titrálás gondolatát. A redukált ónoldathoz feleslegben, nagy töménységű, kis térfogatú, ad hoc készült jódoldatot adtam s oxidáció után az ismert jódmennyiség feleslegét visszamérem. Az oxidáló oldat akként készült, hogy 0.1 mg pontossáig lemért káliumbromáthoz 10—12 annyi káliumjodidot adtam és ezt 2—3 cm³ desztillált vízben feloldottam. Közvetlen reagálás előtt 2 cm³ 2 n. sósavval a tömény sóoldatot kevergetés közben cseppenként megsavanyítottam.⁵ Az így készült jódoldat értékét a pontosan lemért káliumbromát adta meg; a jódfelesleg visszamérése ugyancsak káliumbromátra beállított 1/10 n. nátriumthioszulfáttal történt. A nagy-töménységű, kistérfogatú oldat oldott oxigéntartalma minimális volt, de még ez sem jutott szerephez az ónnal szemben, a hirtelen beálló jódfelesleg mellett. A frissen készült jódoldat nem tartalmaz hipojodidot, s így ez a hiba is kiküszöbölődik. A tömény jódoldat pontosan megadott elkészítési módja és a titrálás kivitele⁶ biztosíték volt arra, hogy a dolgozás folyamán az ön ne válasszon ki jódot a káliumjodidból. Az I. és II. sz. táblázatokban feltüntetett kísérletek igazolják, hogy ilyen eljárással dolgozva az ön egyrészt tökéletesen redukálódik, másrészt hogy empiriás faktor alkalmazására nincs szükség: az ónmeghatározás a szabályszerű jodometriás módszerek közé besorozható. Az I. sz. táblázatbeli adatok törzsoldatokon végzett kísérletekből, a II. sz. táblázatbeliek direkt bemérésekből származnak. A savanyú híg óntörzsoldatokban rövid ideig való állás után — valószínűleg kismértékű kolloidképződés révén — titercsökkenés volt észlelhető,⁷ közvetlen beméréseknél ez a zavaró hatás nem jelentkezhett. Az ónmeghatározás lényegtelen változtatásokkal⁸ ólom jelenlétében is alkalmazható volt nátriumszulfát hozzáadása mellett, anélkül, hogy az ólmot előzőleg el kellett volna távolítani. (L. III. sz. táblázat.)

Az új jodometriás ónmeghatározás birtokában ennek antimon melletti alkalmazására került a sor. Az antimon jelenlétében az ónmeghatározásnak rendkívüli nehézségei nyilvánulnak meg. A reduk-

³ *Borgmann*, Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 140. 1896; *Kollthoff*, Z. f. analyt. Chem. 60. 452. 1921; *Jilek*, Chem. Listy. 17. 233. 268. 295. 1923.

⁴ *Hegedűs*, Z. f. analyt. Chem. 114. 202. 1938.

⁵ *Hegedűs*, Z. f. analyt. Chem. 110. 342. 1937.

⁶ *Hegedűs*, Z. f. analyt. Chem. 110. 343. 1937.

⁷ Valószínűnek látszik, hogy gázégéstermékként jelenlévő nitrozus gázok kerültek a laboratórium levegőjéből az oldatba. Hosszabb állás után némi metaónsavképződés volt észlelhető. Gázégésterméktől mentes helyen tartott törzsoldatok (l. antimon melletti kísérletek) sohasem mutatták ezt az anomáliát.

⁸ *Hegedűs*, Z. f. analyt. Chem. 110. 346. 1937.

I. sz. táblázat.

A		
Bemérés: 58·8 mg Sn ~ 9·91 cm ³ 1/10 n. oldat fogyás		
1/10 n. oldat fogyás cm ³	Talált Sn mg	Δ Sn mg
9·94	59·0	+ 0·2
9·89	58·7	- 0·1
9·86	58·5	- 0·3
9·91	58·8	+ 0·0
9·87	58·6	- 0·2
9·89	58·7	- 0·1
K.é. 9·89	58·7	- 0·1

B		
Bemérés: 119·6 mg Sn ~ 20·15 cm ³ 1/10 n. oldat fogyás		
1/10 n. oldat fogyás cm ³	Talált Sn mg	Δ Sn mg
20·11	119·4	- 0·2
20·18	119·8	+ 0·2
20·07	119·1	- 0·5
20·08	119·2	- 0·4
20·04	119·0	- 0·6
20·07	119·1	- 0·5
K.é. 20·09	119·3	- 0·3

C		
Bemérés: 174·1 mg Sn ~ 29·34 cm ³ 1/10 n. oldat fogyás		
1/10 n. oldat fogyás cm ³	Talált Sn mg	Δ Sn mg
29·31	174·0	- 0·1
29·28	173·8	- 0·3
29·23	173·5	- 0·6
29·20	173·3	- 0·8
29·19	173·2	- 0·9
29·28	173·8	- 0·3
K.é. 29·25	173·6	- 0·5

II. sz. táblázat.

Bemért Sn mg	Talált Sn mg	Δ Sn mg
108·7	108·7	+ 0·0
104·3	104·5	+ 0·2
95·4	95·1	- 0·3
100·6	100·6	+ 0·0
101·9	102·2	+ 0·3
99·8	99·1	- 0·7
		K.é. - 0·1

ciókor fémantimon válik ki többé-kevésbé finom eloszlásban, s ennek megfelelően hol kevesebb, hol több ónt zár be. A bezárt ón a sósavas folyadékkeleg forralásával nem oldható ki a csapadékából, mert mihelyt ez bekövetkezett volna, az antimon oldódására kerül a sor. Az oldatba ment antimon a savanyúság foka szerint vesz részt a mérőfolyadékkal való reakcióban.⁹ A finoman szuszpendált antimon azonban a titrálás folyamán maga is fogyaszt a mérőoldatból, s a végreakció elnyúlt és határozatlan. Az oxidimetriás önmeghatározások antimon jelenlétében — akár kiszűrjük azt, akár nem — az elkövetett pozitív és negatív irányú hibák algebrai összegével dolgoznak. E hibák kiküszöbölésére elsősorban is úgy jártam el, hogy egy harmadik fém közbeiktatásával az ón és az antimon oldódása között egy jól ellenőrizhető közt létesítettem. Erre a célra az ólom mutatkozott alkalmasnak: sósavban való oldékonysága az

⁹ Nagyon tömény sósavas oldatban a keletkezett SbCl_3 nem fogyaszt jódot, hígítva quantitative SbCl_5 -á alakul, további hígításnál $\text{SbCl}_3 + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{SbCl}_5$ egyensúly áll be.

III. sz. táblázat.

Bemért Sn mg	Talált Sn mg	Δ Sn mg
A Sn : Pb = 1 : 1		
100.5	100.1	- 0.4
95.3	95.3	+ 0.0
109.4	109.3	- 0.1
105.6	105.3	- 0.3
100.4	100.1	- 0.3
98.5	98.1	- 0.4
		K.é. - 0.3
B Sn : Pb = 1 : 5		
111.8	110.9	- 0.9
99.2	98.5	- 0.7
84.5	83.5	- 1.0
99.9	99.0	- 0.9
97.9	97.6	- 0.3
99.6	99.2	- 0.4
		K.é. - 0.7
C Sn : Pb = 1 : 10		
99.0	97.5	- 1.5
97.6	96.4	- 1.2
98.7	97.9	- 0.8
99.4	97.9	- 1.5
96.1	95.0	- 1.1
96.1	94.4	- 1.7
		K.é. - 1.3

IV. sz. táblázat.

Bemérés: 28.4 mg Sn ~ 4.71 cm ³ ¹ / ₁₀ n. adat fogyás		
¹ / ₁₀ n. oldat fogyás cm ³	Talált Sn mg	Δ Sn mg
A + 0.07 g Sb ₂ O ₃		
4.75	28.6	+ 0.2
4.73	28.5	+ 0.1
4.79	28.9	+ 0.5
4.71	28.4	+ 0.0
4.68	28.2	- 0.2
4.82	29.0	+ 0.6
K.é. 4.75	28.6	+ 0.2
B + 0.14 g Sb ₂ O ₃		
4.87	29.3	+ 0.9
5.01	30.1	+ 1.7
4.88	29.4	+ 1.0
4.92	29.6	+ 1.2
4.90	29.5	+ 1.1
4.78	28.8	+ 0.4
K.é. 4.89	29.5	+ 1.1
C + 0.21 g Sb ₂ O ₃		
5.01	30.1	+ 1.7
4.95	29.8	+ 1.4
5.11	31.1	+ 2.7
4.95	29.8	+ 1.4
5.09	30.6	+ 2.2
4.87	29.4	+ 1.0
K.é. 4.99	30.1	+ 1.7

V. sz. táblázat.

Bemérés: 57.4 mg Sn ~ 9.67 cm ³ 1/10 n. oldat fogyás		
1/10 n. oldat fogyás cm ³	Talált Sn mg	Δ Sn mg
A + 0.07 g Sb ₂ O ₃		
9.74	57.8	+ 0.4
9.64	57.2	- 0.2
9.67	57.4	+ 0.0
9.57	56.8	- 0.6
9.71	57.6	+ 0.2
9.73	57.7	+ 0.3
K. é. 9.67	57.4	+ 0.0
B + 0.14 g Sb ₂ O ₃		
9.70	57.6	+ 0.2
9.77	58.0	+ 0.6
9.72	57.7	+ 0.8
9.81	58.2	+ 0.2
9.73	57.7	+ 0.5
9.68	57.4	+ 1.2
K. é. 9.73	57.8	+ 0.6
C + 0.21 g Sb ₂ O ₃		
9.70	57.6	+ 0.2
9.78	58.0	+ 0.6
9.80	58.2	+ 0.8
9.71	57.6	+ 0.2
9.75	57.9	+ 0.5
9.88	58.6	+ 1.2
K. é. 9.77	58.0	+ 0.6

VI. sz. táblázat.

Bemérés: 94.7 mg Sn ~ 15.95 cm ³ 1/10 n. oldat fogyás		
1/10 n. oldat fogyás cm ³	Talált Sn mg	Δ Sn mg
A + 0.07 g Sb ₂ O ₃		
15.87	94.2	- 0.5
15.83	94.7	- 0.7
16.02	95.1	+ 0.4
15.92	94.7	- 0.2
15.88	94.3	- 0.4
15.99	94.9	+ 0.2
K. é. 15.92	94.5	- 0.2
B + 0.14 g Sb ₂ O ₃		
16.02	95.1	+ 0.4
15.94	94.7	+ 0.0
15.89	94.4	- 0.3
16.05	95.3	+ 0.6
15.93	94.6	- 0.1
16.07	94.4	+ 0.7
K. é. 15.98	94.9	+ 0.2
C + 0.21 g Sb ₂ O ₃		
16.05	95.3	+ 0.6
15.92	94.5	- 0.2
15.93	94.6	- 0.1
16.03	95.2	+ 0.5
16.09	95.5	+ 0.8
16.01	95.0	+ 0.3
K. é. 16.01	95.0	+ 0.3

óné és az antimoné közé esik, az oldásterméke pedig a továbbiakban nem zavarja az eljárást. Ólom jelenlétében minden bezárt ón oldható a csapadékból: antimon nem megy oldatba mindaddig, míg a jól szemmel tartható fémes ólom mind fel nem oldódik. Az ólom jelenléte azonban azt már nem képes megakadályozni, hogy titrálás alatt a finoman eloszlott fémantimon jódot ne fogyasszon. Egy véletlen megfigyelés segített át ezen a nehézségen: míg a finoman szuszpendált fémantimon jól észlelhető módon fogyasztja a szabad jódot, a jódkeményítőben kötött jódot lehasítani már nem képes. Közvetlen meghatározás esetén a keményítő előzetes hozzáadása megoldja a kérdést. Visszameréses eljárásnál azonban erre való tekintettel meg kellett változtatni a tömény jódoldat alkalmazásának módját. Miután a különlegesen készült keményítő-szuszpenziót¹⁰ a redukált és célszerűen felhígított ónoldathoz hozzáadtam, a tömény jódoldatot alkalmas módon, állandó kevergetés közben lassan csepegtettem a reakcióelegyhez. A végreakció közeledése élesen jelentkezik: ennek közelségében a tömény jódoldatot kb. háromszorosára hígítva az így kb. 1/10 n jódoldattal a reagálást cseppre befejeztem. A jódfelesleget a jódot tartalmazó edényből, illetőleg csepegtető-eszközből mértem vissza.¹¹ Az antimon jelenlétében végzett ónmeghatározások eredményei a IV., V. és VI. sz. táblákban foglaltattak össze. Az V. és VI. sz. táblákba foglalt kísérletek legnagyobb mértékben megnyugtató eredményeket adnak; a IV. sz. tábla B és C csoportjában foglalt párhuzamos kísérletek eltérése a számított értéktől nagy s a módszer ezen a helyen bizonytalanságról tanuskodik. Ha a IV., V. és VI. sz. táblázatokban foglalt 6—6 párhuzamos kísérletek középértékének a számított értéktől való eltérését az Sn:Sb arány szerint csoportosítjuk (VII. sz. tábla), akkor egyszerű és világos összefüggés adódik. A számított értéktől való eltérés (negatív előjellel korrekció)

VII. sz. táblázat.

Sn : Sb	Δ Sn mg		
	30 mg Sn	60 mg Sn	90 mg Sn
1 : 1	+ 0·0**	+ 0·0	+ 0·0*
1 : 2	+ 0·2	+ 0·4	+ 0·3
1 : 3	+ 0·6*	+ 0·6	—
1 : 4	+ 1·1	—	—
1 : 5	+ 1·4*	—	—
1 : 6	+ 1·7	—	—

* Két értékből intrapolálva. ** Extrapolált érték.

¹⁰ v. Szabó, Gyógyszerészi értesítő 45, 179. (1937.)

¹¹ Hegedűs, Z. f. analyt. Chem. 114. 204. 1938.

nem függ sem az ón, sem az antimon mennyiségétől, csak az Sn:Sb aránytól. Ha az $\text{Sn:Sb} = 1:1$, nincs eltérés, illetőleg korrekció; ha az antimon aránya nő, fellép az eltérés: valahányszor az antimon arányszáma megnő az egységgel, a korrekció egy állandó számmal emelkedik, mely állandó szám átlagban 0.3 mg. A módszer megbízhatósága nem hagy kívánni valót hátra, amíg $\text{Sn:Sb} = 1:3$, ezentúl a megbízhatóság rohamosan csökken. Mikor oly anyagokat kell vizsgálnunk, melyekben az antimon aránya ennél nagyobb, a kísérlet előtt a feloldott anyaghoz meghatározott mennyiségű pro analysi ónt adunk s ennek értékét a végeredményből levonjuk. Ezáltal módunkban van bármely Sb:Sn arányt a módszer javára lecsökkenti.

Az antimon jelenlétében történő ónmeghatározás, az egész ólom-ón-antimon kérdés legsúlyosabb része, evvel az eljárással a modern analitika igényeinek megfelelően megoldottnak látszik. Arra nézve, hogy ólomnál mennyire pontosan s könnyen lehet a vázolt módon az ón + antimont együtt ledesztillálni, még elegendő adat nem áll rendelkezésemre. Kevésszámú előkísérleteimből és az irodalmi adatokból arra lehet következtetni, hogy ennek a desztillációs eljárásnak kidolgozása, komoly nehézségekbe már nem fog ütközni. Ilyeténkép remélhető, hogy az ólom-ón-antimon egymásmellett történő meghatározása lényegileg már meg volna oldva.

Az 1936 és 1937 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások.¹

Közli: *Zsivny Viktor.*

Érk. 1939. VI. 27.

AMINOFFIT; $\text{Ca}_8\text{Be}_3\text{AlSi}_8\text{O}_{28}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Långban; C. S. Hurlbut jr.; Geol. Förening Stockholm Förhandl., 59, 290—292, 1937, ref.: Americ. Min., 23, 293, 1938, Min. Abstr., 7, 119—120.

(ARSENOSTIBIT); $3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{R}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ vagy $(\text{R}_2\text{O}_3, \text{R}_2\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{R} = \text{Sb}, (\text{As}, \text{Fe})$, azonosnak látszik lenni Adam (1869) arsenstibitjével; Varuträsk, E.-Svédország; P. Quensel; Geol. Förening Stockholm Förhandl., 59, 145—149, 1937, ref.: Americ. Min., 22, 1131, 1937, Min. Abstr., 6, 486—487.)

β -ASCHARIT; $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, polymorph az eredeti németországi (=a) ascharittal és a camsellittal; az előbbtől a törésmutatóban, az utóbbitól szerkezetileg különbözik; Inder-régió, a Káspi-tótól É.-ra; M. N. Godlevsky; Mém. de la Soc. Russe de Min., 66, 354—355, 1937; ref.: Americ. Min., 23, 294, 1938, Min. Abstr., 7, 122.

ASOVSKIT; $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ vagy $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Taman-part, Azovi-tenger; N. E. Efremov; Trans. Lomonossov Inst.

¹ Az új szinonimák és pusztán új (pl. Coulsonit, Kratochvilit) vagy utólagos elnevezések (pl. a már régebben felfedezett Gouréit, Headdenit, melyeknek eddig nem volt nevük) nincsenek a címszavak alatt felvéve. Az 1930 és 1931., 1932 és 1933., illetőleg 1934 és 1935. évi jegyzék a M. Chem. Folyóirat 38 ban 79—81., 40-ben 43—47., illetve 42-ben 190—195., pótlások 42-ben 195—196. oldalon.

Acad. Sci. U. S. S. R., Ser. Min., 1937, N° 10, 151—155, ref.: Americ. Min., 23, 667, 1938, Min. Abstr., 7, 59—60.

BEDENIT; rombos amphibol, $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{AlFe}^{\text{III}}\text{Si}_8\text{O}_{26}$; Beden, Bolshaya Laba-folyó, É.-Kaukázus; N. E. Efremov; Mém. de la Soc. Russe de Min., 66, 479—485, 1937, ref.: Americ. Min. 23, 470, 1938, Min. Abstr., 7, 170.

BERMANIT; $\text{R}_5^{\text{II}}\text{R}_8^{\text{III}}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{R}^{\text{II}} = \text{Mn} : \text{Mg} : (\text{Ca} + \text{Na}) = 19 : 6 : 2$, $\text{R}^{\text{III}} = \text{Mn} : \text{Fe} = 9 : 1$; 7U7 Ranch, Arizona; C. S. Hurlbut; Americ. Min., 21, 657—660, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 442—443.

BIDALOTIT; rombos pyroxen (cordierit elváltozási terméke); Bidaloti, Mysore, India; B. Rama Rao és L. Rama Rao; Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B., 5, 290—296, 1937, ref.: Americ. Min., 24, 350, 1939, Min. Abstr., 7, 11—12.

„**BLACK ORE**“; $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CuO} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ vagy egyszerűbben: $(\text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn} : \text{Co} = 2 : 3$; Ruashi, Katanga, Belga Kongó; L. De Leenheer; Natuurwetensch. Tijdschr., 18, 77, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 343.

BOODTIT; $5\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ vagy $2[\text{Co}_2\text{O}_3(\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Star of Congo-bánya, Katanga, Belga Kongó; L. De Leenheer; Natuurwetensch. Tijdschr., 18, 78, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 343.

CALCIUM FERRI-FOSZFÁT; $2\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$; Zelesny-szakadék, Taman-öböl, Taman-félsziget, Délorszország; N. E. Efremov; Mém. de la Soc. Russe de Min., Série II., 65, 225—232, 1936, ref.: Americ. Min., 22, 811, 1937, Min. Abstr. 6, 439.

Új CALCIUMOXALÁT-ÁSVÁNY; $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}?$; Weddel-tenger üledékéből 4400—5000 m mélységből; F. A. Bannister; Discovery Reports, 13, 60—69, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 341.

CALCIUMOXALÁT-TRIHYDRÁT (valószínűleg); Weddel-tenger üledékéből; F. A. Bannister; Discovery Reports, 13, 60—66, 1936, ref.: Americ. Min., 22, 71, 1937.

CALCIUMTARTALMÚ MnO_2 -HYDRÁT; D.-Ural; A. G. Betekhtin; Mém. de la Soc. Russe de Min., 66, 703—712, 1937. Kétes.

CAYEUXIT; As, Sb, Ge, Mo, Ni stb.-ben dús pyritgumók; Czeremosz-hegy, Kárpátok; Z. Sujkowski; Arch. Min. Tow. Nauk. Warszawskiego, 12, 118—143, 1936, ref.: Americ. Min., 23, 542, 1938, Min. Abstr., 6, 344.

CHACALTAIT (eredeti írásmóddal: Czakaltait); muszkovit—pinithez hasonló ásvány; Chacaltaya, Bolívia; M. Kolačzkowska; Sprawozdania z posiedzen Tow. Nauk. Warszawskiego, 29, 1—3, 1936, ref.: Americ. Min., 23, 666, 1938, Min. Abstr., 7, 226.

CLINO-TRIPHYLIT; polyszintetikus ikerképződést mutató triphylit, melynek optikai kioltása a rombostól eltérő szimetriára vall; Varuträsk, Boliden mellett, É.-Svédország; P. Quensel; Geol. Förening. Stockholm Förhndl., 59, 77—96, 1937, ref.: Min. Abstr., 6, 485.

CLINO-UNGEMACHIT; ungemachithoz hasonló sajátágú; Chuquicamata, Chile; M. A. Peacock és M. C. Bandy; Americ. Min., 21, [2], 1936 (előadási kivonat), 22, 207, 1937 (előadási kivonat), 23, 324—328, 1938, ref.: Min. Abstr., 6, 443.

(DAKEIT): $3\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{UO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Wamsutter környéke, Wyoming, U. S. A.; ifjabb E. S. Larsen és F. A. Gonyer; *Americ. Min.*, 22, 561—563, 1937, ref.: *Min. Abstr.*, 6, 488, (előzetes közlemény E. S. Larsentől: *The Mineralogist*, 5, (2) 7, 1937). R. Nováček kimutatta (*Americ. Min.*, 24, 317—323, 1939), hogy azonos a schröckingerittel.)

DASHKESSANIT (v. DASHKESANIT); a hastingsit-csoportba tartozó chlörtartalmú amphibol; $\text{R}_4^{\text{I}}\text{R}_5^{\text{II}}\text{R}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_3)_8(\text{OH}, \text{Cl})_4$, $\text{R}^{\text{I}} = \text{Na}$, K, H, Ca, $\text{R}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}$, Mn, Mg, $\text{R}^{\text{III}} = \text{Al}$, Fe^{III} ; Dashkessan, Transzkaukázia; G. A. Krutov; *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. Cl. Sci. Mat. Nat.*, Sér. Géol., 341—371, 371—373, 1936, ref.: *Min. Abstr.*, 6, 438.

EARLANDIT; $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (víztartalmú calciumcitrát); Weddel-tenger üledékéből 2580 m mélységből; F. A. Bannister; *Discovery Reports*, 13, 67—69, 1936, ref.: *Americ. Min.*, 22, 71, 1937, *Min. Abstr.*, 6, 341.

ELLESTADIT; az apatitcsoport egyik szélső tagja, melyben (SiO_4) és (SO_4) csoportok lépnek fel, mint a (PO_4) csoport helyettesítői; a természetben talált ásvány igen közel áll az elméleti szélső taghoz (csak 3·06% P_2O_5 -ot tartalmaz); Crestmore, Riverside County, California; D. McConnell; *Americ. Min.*, 22, 977—986, 1937, ref.: *Min. Abstr.*, 7, 14.

FERRI-SICKLERIT; $12\text{RO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Mn}^{\text{II}}$ és Li), vagy $(\text{Li}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}})\text{PO}_4$, a triphylit—ferri-sicklerit—heterosit sorozat középső tagja, melyben a Fe mennyisége nagyobb a Mn-énál; Varuträsk, Boliden mellett, É-Svédország; P. Quensel; *Geol. Förening. Stockholm Förhandl.*, 59, 82—86, 1937, ref.: *Americ. Min.*, 22, 875—876, 1937, *Min. Abstr.*, 6, 485—486.

ÚJ FLUORID (Al, Mg, Ca-ó); $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{F}_2 \cdot \text{MgF}_2 \cdot 2\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_3$; Vezuv; G. Carobbi; *Atti Accad. Sci. Lett. Arti, Modena*, Sér. 5, I, 33—42, 1936, ref.: *Min. Abstr.*, 6, 444.

FOSCHALLASIT; $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Yukspor-hegy, Khibinatundra, Kola-félsziget; P. Tschirwinsky; Vernadsky jubileumi kötet, *Acad. Sci. U. S. S. R.*, 2, 757—763, 1936, ref.: *Americ. Min.*, 23, 667, 1938, *Min. Abstr.*, 7, 10.

GAHNOSPINELL; Mg-spinell és Zn-spinell közé eső szubvarietás 16·78% MgO- és 18·21% ZnO-dal; Ceylon; B. W. Anderson, C. J. Payne és M. H. Hey; *Min. Magazine*, 24, 547—554, 1937, ref.: *Americ. Min.*, 23, 293, 1938.

GOKAIT; kis optikai-tengelyszögű clinohypersthen; Goka, Oki-szigetek, Japán; T. Tomita; *Journ. Shanghai Sci. Inst.*, sect. 2, 2, 99, 1936, ref.: *Min. Magazine*, 24, 610.

GOLDSCHMIDTIN; Ag_2Sb ; Andreasberg, Harz; M. A. Peacock; *Americ. Min.*, 22, [11], 1937, 23, 176—177, 1938 (előadási kivonatok), ref.: *Min. Abstr.*, 7, 15.

HILGARDIT; $\text{Ca}_8(\text{B}_6\text{O}_{11})_3\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Choctaw Salt Dome, Louisiana, U. S. A.; C. S. Hurlbut és R. E. Taylor; *Americ. Min.*, 22, 1052—1057, 1937, ref.: *Min. Abstr.*, 7, 14.

HSHUTSUNIT; 6·24% MgO-ot tartalmazó rhodonit-féleség; Hsihutsun, Changping district, Kína; C. C. Wang; *Bull. Geol. Soc. China*, 15, 87—104, 1936, ref.: *Min. Abstr.*, 6, 442.

HYDRO-AMPHIBOL (hydrous pargasite); $H_4R_7^{II}(Si, Al)_8O_{24}$, az elméleti amphibolképlet által követeltnél több vizet tartalmazó amphibol; Salcombe-esztuárium, D.-Devon, Anglia; W. Q. Kennedy és B. E. Dixon; Zeitschr. f. Kryst. etc., A, 94, 280—287, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 443—444.

HYDROTENORIT; $4CuO \cdot H_2O$; Étoile du Congo-bánya, Élisabethville, Katanga, Belga-Kongó; L. De Leenheer; Bull. Soc. Belge Géol., Bruxelles, 47, 245—251, 1937, ref.: Min. Abstr., 7, 10—11.

ILLIT; közelítőleg $2K_2O \cdot 3MO \cdot 8R_2O_3 \cdot 24SiO_2 \cdot 12H_2O$, $M = Fe^{II}$, Mg, Ca, R = Al, Fe^{III} , csillámféleség; agyagos üledékek; R. E. Grim, R. H. Bray és W. F. Bradley; Americ. Min., 22, 813—829, 1937, ref.: Min. Abstr., 7, 13.

INDERIT; $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$; Inder-régió, Káspi-tótól É.-ra; M. N. Goldevsky (felfedezte A. M. Boldyreva); Mém. de la Soc. Russe de Min., 66, 355, 1937, ref.: Americ. Min., 23, 294, Min. Abstr., 7, 121.

KARACHAIT; chrysotil-szerpentin azbesztes változata, $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; Shaman-Beklegen-i azbeszttelep, Karachai, ÉNy.-i Kaukázus; N. E. Efremov; Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. Cl. Sci. Math. Nat. Sér. Géol., 921—928, 1936, ref.: Americ. Min., 23, 666, 1938, Min. Abstr., 7, 9.

KASOIT; báriumföldpát féleség; Kaso-bánya, Tochigi prefektúra, Japán; T. Yoshimura; Journ. Geol. Soc. of Japan, 43, 884—889, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 489.

Egy **KOLLOIDÁLIS KOBALT-MANGÁN-HYDROXID**; $3(Mn_2O_3 \cdot MnO_2) \cdot Co_2O_3 \cdot 3CuO \cdot 8H_2O$; Kambove, Katanga, Belga-Kongó; L. De Leenheer; Natuurwetensch. Tijdschr., 18, 78, 1936, ref.: Min. Abstr. 6, 344.

LABIT; $H_2MgSi_3O_8 \cdot H_2O$; Beden szerpentin-masszivum, Labafolyó, É.-Kaukázus; N. E. Efremov; Mém. de la Soc. Russe de Min., II. Sér., 65, 108—117, 1936, ref.: Americ. Min., 22, 811, 1937, Min. Abstr., 6, 439.

LOPEZIT; $K_2Cr_2O_7$; oficina Maria Elene, Tocópilla mellett, Chile; oficina Rosario, Iquique pampa, Chile; M. C. Bandy; Americ. Min., 22, 929—930, 1937, ref.: Min. Abstr., 7, 13.

MAGALLANIT; aszfalt-ásvány; Magallanes, Argentina; G. A. Fester, J. Cruellas és F. Gargatagli; Anal. Soc. Cient. Argentina, 124, 211, 1937, ref.: Americ. Min., 23, 293, 1938, Min. Abstr., 7, 124.

MAGNÉZIUM-ZINK-CHALKANTHIT. (Lásd zink-magnézium-chalkanthit alatt.)

MAGNÉZIUM-ZINK-SPINELL. (Lásd gahnospinell alatt.)

MANGÁNVOELCKERIT; oly apatit, melyben a voelckerit $[3Ca_3(PO_4)_2CaO]$ molekula közel kétszerese a CaF_2 gyöknek és 4·31% MnO -t tartalmaz; Varuträsk, Boliden mellett, É.-Svédország; P. Quensel; Geol. Förening. Stockholm Förhandl., 59, 257—261, 1937, ref.: Min. Abstr., 7, 10.

Egy **MONOKLIN „HYPERSTHEN“**, mely nem azonosítható az ismeretes clinohypersthenekkel; Cascade-hegység láváiban, É.-Amerika; J. Verhoogen; Americ. Journ. of Sci., V. Ser., 33, 63—69, 1937, ref.: Min. Abstr., 7, 24.

MUSSOLINIT; talk varietás; „Orantalco“-telep, Nuoro provincia, Szardínia; A. Serra; Studi Sassaressi, Sassari, 14, 5, 1936, ref.: Periodico di Min., 8, 87—88, 1937.

NAHCOLIT; $\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$; Nápoly; W. F. Foshag; Americ. Min., 22, [4], 1937, 23, 169, 1938 (előadási kivonatok). Szerző szerint az eredeti nápolyi „nahcolit“ (mely leírója F. A. Bannister [Min. Magazine, 22, 60, 1929] szerint NaHCO_3) burkeit és $\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ -ból áll s ez utóbbira ajánlja a nahcolit nevet.

NÁTRIUMBÍKARBONÁT; Searles Lake, Kalifornia; W. F. Foshag; Americ. Min., 22, [4], 1937 és 23, 169, 1938 (előadási referátumok). (Lásd nahcolit alatt is.)

NÁTRIUMBISZULFÁT; NaHSO_4 ; Vezuv; G. Carobbi; Atti Accad. Sci. Lett. Arti, Modena, Ser. 5, 1, 33—42, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 444.

NIGGLIT; PtTe_3 ?; Insizwa Range, D.-Afrika; D. L. Scholtz; Publ. Univ. Pretoria, ser. 2, No 1, 184, 1936 (előnyomat a Trans. Geol. Soc. South Africa, 39 (1936-ra), 184, 1937-hez), ref.: Americ. Min., 23, 64, 1938, Min. Abstr., 6, 440.

ORTHO FERROSILIT; az eddig ismert legmagasabb vastartalmú opt. pozitív rombos pyroxen 88% $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_3$ -tal; Mandzsúria; K. Tsuru és N. F. M. Henry; Americ. Min., 22, 312, 1937 (előadási kivonat), Min. Mag., 24, 528, 1937. Az orthoferrosilit nevet N. F. M. Henry (Min. Magazine, 24, 226, 1935) a rombos pyroxének enstatit-hypersthen sorozata FeSiO_3 összetételű hypothetikus szélső tagjára használta.

PARKERIT; valósz. Ni_2S_3 vagy NiS_2 ; Insizwa Range, D.-Afrika; D. L. Scholtz; Publ. Univ. Pretoria, ser. 2, No 1, 186, 1936 (előnyomat a Trans. Geol. Soc. South Africa, 39 (1936-ra), 186, 1937-hez), ref.: Americ. Min., 23, 64, 1938, Min. Abstr., 6, 440.

PICROAMOSIT; új rombos amphibol-varietás, $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_3$; Malaya Laba-folyó vidéke, É.-Kaukázus; D. R. Serdučenko; Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., Cl. Sci. Math. Nat., Sér. Géol., 689—696, 1936, ref.: Americ. Min., 23, 666, 1938, Min. Abstr., 7, 9.

PLUMBODOLOMIT; ólomtartalmú dolomit; Kreuth, Karinthia; közli W. Siegl; Tscherm. Min. Petr. Mitt., 48, 288, 1936, ref.: Min. Abstr., 6, 529. (Feltételelesen elnevezett ásvány.)

PLUMBOSYNADELPHIT; 3.24% PbO -t tartalmazó synadelphit; Nordmark és Långban; C. S. Hurlbut; Americ. Min., 22, 531—533, 1937, ref.: Min. Abstr., 6, 488—489.

(RÉZ-ZINK-EPSZOMIT); Comstock Lode, Nevada, U. S. A.; Ch. Milton és ifj. W. D. Johnston; előadatott a Min. Society of America 1937. dec.-i évi-gyűlésén, Americ. Min., 23, 175, 1938 (előadási kivonat.)

ROWEIT; $\text{H}_2(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$; Franklin Furnace, N. J.; H. Berman és F. A. Gonyer; Americ. Min., 22, 301—303, 1937, ref.: Min. Abstr., 6, 488.

RUSSELLIT; közel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$; Castle-an-Dinas wolfram-bánya, St. Columb Major, Cornwall; F. A. Bannister és M. H. Hey; bemutatva a Min. Soc. of Great Britain and Ireland 1937 nov. 4.-i ülésén, Min. Magazine, 25, 41—50, 1938, ref.: Americ. Min., 23, 121, 1938 (előadási kivonat), 24, 66, 1939.

RUTHENOSMIRIDIUM; RuOsIr ; Hokkaido, Japán; S. Aoyama; Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 527—547, 1936, ref.: Chem. Zentralbl., 108, I, 4216, 1937.

SCHETELEGIT; $(\text{Ca, Fe, Mn, Sb, Bi, Y})_2(\text{Ti, Ta, Nb, W})_2(\text{O, OH})_7$; Torvelona, Iveland, Norvégia; H. Björlykke; Norsk. Geol. Tidsskr., 17, 47—49, 1937, ref.: Americ. Min., 23, 293, 1938, Min. Abstr., 6, 487—488.

SKOLIT; $\text{H}_4\text{K}(\text{Mg, Fe}^{\text{II}}, \text{Ca}) \cdot (\text{Al, Fe}^{\text{III}})_3\text{Si}_6\text{O}_{20} + 4\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cong 4:1$, a glaukonitesoportba tartozó ásvány; Skole, Keleti Kárpátok, Lengyelország; K. Smulikowski; Arch. Min. Tow. Nauk. Warszawskiego, 12, 144—180, 1936, ref.: Americ. Min., 23, 541, 1938, Min. Abstr., 6, 345.

SZERPENTIN-CHRYSSOTIL CSOPORTBÓL ÚJ ÁSVÁNY; $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Nagy Laba-folyó, É.-Kaukázus; N. E. Efremov; Transact. Lomonossov Inst. Geochem. Cryst. Min., Acad. Sci. U. S. S. R., Leningrad, 1936, No 7, 351—352, ref.: Min. Abstr., 6, 490.

TALASSKIT; $20\text{FeO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{SiO}_2 = \text{közel } (\text{FeMg})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$, az olivincsoport új varietása; Talassa-völgy, Kirgiz A. S. S. R.; W. D. Nikitin; Mém. de la Soc. Russe de Min., Sér. II., 65, 281—288, 1936, ref.: Americ. Min., 22, 810—811, 1937, Min. Abstr., 6, 438—439.

THIOELATERIT; kb. 3% (thioalkoholok és thioaetherek alakjában jelenlevő) S-t tartalmazó szénhydrogén; La Gallofa-bánya, Colquechaca, Bolívia; B. L. Dunicz; Arch. Min. Tow. Nauk. Warszawskiego, 12, 90—95, 1936, ref.: Americ. Min., 23, 542, 1938, Min. Abstr., 6, 344.

TORNIELLIT; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a halloysit amorf alakja; Torniella, Olaszország; E. Dittler és F. Kirnbauer; Zeitschr. f. prakt. Geol., 45, 117—120, 1937, ref.: Min. Abstr., 7, 12.

ÚJ TRIKLIN KÁLI-FÖLDPÁT; Boundary Peak, Northern Inyo Range, É.-Amerika; G. H. Anderson és D. D. Maclellan; Americ. Min., 22, 208, 1937 (előadási kivonat).

UNGEMACHIT; $\text{Na}_8(\text{K, Fe}^{\text{III}})_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_4(\text{K, Fe})_2 \cdot (\text{OH}) - (\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Chuquicamata, Chile; M. A. Peacock és M. C. Bandy; Americ. Min., 21, [2], 1936, 22, 207, 1937 (előadási kivonatok), 23, 315—324, 1938, ref.: Min. Abstr., 6, 443.

VANADIUMTARTALMÚ MUSZKOVIT; 1.08% V_2O_5 -ot tartalmaz; Schmiedefeld, Saalfeldi körzet, Thüringia; H. Jung; Chemie der Erde, 11, 38—44, 1937 (kötetjelzés: 1938), ref.: Min. Abstr., 7, 217.

VANADO-MAGNETIT; talán $\text{FeO} \cdot (\text{Fe, V})_2\text{O}_3$; Bihar, India; A. M. Heron, Rec. Geol. Surv. India, 71, 44, 1936; G. H. Tipper, Bull. Imp. Inst. London, 34, No 4, 449—452, 1936, ref.: Americ. Min., 22, 811, 1937, Min. Abstr., 6, 489, Min. Magazine, 24, 625. Újabban coulsonitnak nevezték el (J. A. Dunn, Mem. Geol. Surv. India, 49, 21, 1937, J. A. Dunn és A. K. Dey, Trans. Mining Geol. Inst. India, 31, 131, 1937, ref.: Min. Abstr., 6, 489, Min. Magazine, 24, 607).

VARULIT; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5(\text{Mn, Fe, Ca})\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$; Varuträsk, Boliden mellett, É.-Svédország; P. Quensel; Geol. Förening. Stockholm Förhandl., 59, 93—95, 1937, ref.: Americ. Min., 22, 876, 1937, Min. Abstr., 6, 486, 7, 120.

VAS-WOLLASTONIT; FeSiO_3 -ot szilárd oldatban tartalmazó wollastonit; Scawt Hill, Co. Antrim, Anglia; C. E. Tilley; Americ. Min., 22, 727, 1937, Min. Magazine, 24, 569—572, 1937.

WOODHOUSEIT; $2\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a beudantit csoportba tartozik; White Mountain, Northern Inyo Range, Mono Co., Kalifornia; D. M. Lemmon; Americ. Min., 22, 939—948, 1937, ref.: Min. Abstr., 7, 13.

YEATMANIT; $(\text{Mn}, \text{Zn})_{16}\text{Sb}_2\text{Si}_4\text{O}_{29}$; Franklin Furnace, New Jersey; Ch. Palache, L. H. Bauer és H. Berman; Americ. Min., 22, [11], 1937, 23, 176, 1938 (előadási referátumok), 23, 527—530, 1938, ref.: Min. Abstr., 7, 14—15, 168—169.

(ZINK-MAGNÉZIUM-CHALKANTHIT; Comstock Lode, Nevada, U. S. A.; Ch. Milton és ifj. W. D. Johnston; előadatott a Min. Society of America 1937. dec.-i évi-gyűlésén, Americ. Min., 23, 175, 1938 (előadási kivonat).)

(ZINK-RÉZ-EPSZOMIT. (Lásd réz-zink-epszomit alatt.))

ÚJ ZIRKONSZILIKÁT; ZrO_2 -, Nb_2O_5 - és Ta_2O_5 -t tartalmaz; Lowozerski-tundrák, Kola-félsziget; W. I. Gerassimowski; Redkije Metally, 6, No 4, 42—43, 1937. Acad. Sci. U. S. S. R., Lomonossow Inst., ref.: Chem. Zentralbl., 109, I, 1748—1749, 1938.

Pótlás az 1930—1931. évi jegyzékhez.*

CUPROVANADINIT; 1.55% CuO -ot tartalmazó vanadinit; Kazakhstan; E. M. Yanishevsky; Trans. Geol. Prospecting Service U. S. S. R., fasc. 109, 19, 1931, ref.: Min. Magazine, 24, 607—608. Nem tévesztendő össze Adam (1869) cuprovanadit(=chileit)-jával.

Pótlás az 1932—1933. évi jegyzékhez.**

CARBOCER; szenes ásvány 8.2% ritka földdel; Khibina-hegység, Kola-félsziget; I. D. Borneman-Starynkevich; Khibina Apatit, Leningrad, 6, 270—275, 1933, ref.: Min. Abstr., 6, 341—342.

(KONDRIKOVIT; natrolit, rinkithez hasonló ásvány zárványai-val; Khibina-hegység, Kola-félsziget; I. D. Borneman-Starynkevich; Khibina Apatit, Leningrad, 6, 114—118, 1933 (Kondrikit), Mat. Geochem. Khibina tundra, Acad. Sci. U. S. S. R., 43—65, 1935 (Kondrikovit), ref.: Min. Abstr., 6, 341—343. Eredetileg Kondrikitnek nevezték.)

YAMAGUTILIT; 4.23% P_2O_5 -at, 15.89% ritka földet, ca. 3.4% HfO_2 -ot tartalmazó zirkon; Yamaguti, Nagano prefektúra, Japán; K. Kimura, [Rep. Japanese Assoc. Adv. Sci., 8, 157, 1933 (japán nyelven)], ref.: Min. Magazine 24, 626; Z. Harada, Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Sapporo, Ser. 4, 3, 298, 1936, ref.: Min. Magazine, 24, 626; K. Kimura és Y. Hironaka, Journ. Chem. Soc. Japan, 57, 1195—1199, 1936, ref.: Min. Abstr., 7, 263—264. (Iisaka lelőhelyről lásd: Sh. Hata, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 34, 619—622, 1938, ref.: Min. Abstr., 7, 264.)

* Lásd M. Chem. Folyóirat, 38, 79—81, 1932 és 42, 195, 1936.

** Lásd M. Chem. Folyóirat, 40, 43—47, 1934 és 42, 195—196, 1936.

Pótlás az 1934—1935. évi jegyzékhez.*

ANTHRACÉN; $C_{14}H_{10}$ összetételű szerves vegyület, kladnoi körzetbeli (Csehország) pyrites palák égésénél keletkezett; R. Rost; Věda Přírodní, Prága, 16, 204, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 357. Bull. Intern. Acad. Sci. Bohême, 38, 53, 1937-ben szerző a „nem pontosan azonosított vegyület”-ről azt tartja, hogy „valószínűleg az anthracén-szériés egy derivátja”.

ARZÉNTSUMEBIT; arzénsavat tartalmazó tsumebit; Tsumeb, DNy.-Afrika; Bull. Soc. Franç. de Min., 58, 4, 1935, ref.: Min. Magazine 24, 602.

BROGGIT; aszfaltféleség; Goyllarisquizga, Peru; G. A. Fester és J. Cruellas; Bol. Soc. Geol. Peru, Lima, 7, 14—15, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 443.

BULDYMIT; összetétele nincsen referálva; Oroszország; közli O. M. Schubnikova [„Az 1933—34. években felfedezett új ásványok”]; Trans. Lomonossov Inst., 7, 307—344, 1936 ref.: N. Jahrb. f. Min. etc., Referate I, 57, 1937 (lásd Min. Abstr., 7, 9-t is.)

CALCIUM-RINKIT; $Ca_3(TiO_3)_3 \cdot 10CaSiO_3 \cdot 3CaF_2$; Khibina tundra, Kola-félsziget; I. D. Borneman-Starynkevich, Mat. Geochem. Khibina tundra, Acad. Sci. U. S. S. R., 43—65, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 342—343; P. N. Chirvinsky, u. ott, 77—87 (orosz), 87—89 (német kiv.), 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 343. Valószínűleg azonos a hainit-tal.

CARBURAN; thucholittal analog szénés ásvány (hamujában UO_3 54·20, PbO 17·01, Fe_2O_3 6·01%); É.-Karélia, Oroszország; A. N. Labuntzov, 1934; O. M. Schubnikova és D. V. Yuferov, Spravochnik po novym mineralam, Leningrad, 157, 1934; P. K. Grigoriev, Trans. Central. Geol. Prosp. Inst. U. S. S. R., No 37, 29, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 437, Min. Magazine, 24, 605.).

(CHROM-ALUMINIUM-HISINGERIT; Oroszország; közli O. M. Schubnikova [„Az 1933—34. évben felfedezett új ásványok”]; Trans. Lomonossov Inst., 7, 307—344, 1936, ref.: N. Jahrb. f. Min. etc., Referate I, 57, 1937.)

FLUORÉN; közel $C_{13}H_{10}$ összetételű szerves vegyület, kladnoi körzetbeli (Csehország) pyrites palák égésénél keletkezett; R. Rost; Věda Přírodní, Prága, 16, 204, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 357. Később a kratohvilit nevet kapta (R. Rost; Bull. Intern. Acad. Sci. Bohême, 38, 52—53, 1937, ref.: Americ. Min., 23, 667, 1938, Min. Abstr., 7, 11).

MAGNÉZIUMSZILIKÁT (VÍZTARTALMÚ-); a serpentin- vagy a chloritesoportba tartozik; Laufach, Spessart, Németország; R. Mosebach; Chem. d. Erde, 8, 647—652, 1933/34, ref.: Fortschr. d. Min. Krist. Petr., 21, 399, 1937.

„ÖNTITANIT”; ca. 10% Sn-t tartalmazó titanit; Stiepelmannbánya, Arandis, DNy.-Afrika; P. Ramdohr; N. Jahrb. f. Min. etc., Beil.-Bd. 70, Abt. A. 15, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 368.

RÉZ-LOVCHORRIT vagy réz-vudyavrit; Khibina tundra, Kola-félsziget; P. N. Chirvinsky; Mat. Geochem. Khibina tundra, Acad. Sci. U. S. S. R., 77—87 (orosz), 87—89 (német kiv.), 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 343.

* Lásd M. Chem. Folyóirat, 42, 190—195, 1936.

RÉZ-VUDYAVRIT. (Lásd réz-lovchorrit alatt.)

(SnS_2 ??; Stiepelmann-bánya, Arandis, DNY.-Afrika; P. Ramdohr N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 70, Abt. A, 32—33, 1935 (kötetjelzés: 1936), ref.: Min. Abstr., 6, 368. Nagyon hiányosan megvizsgált ásvány.)

VUDYAVRIT; $\text{Ce}_2(\text{TiO}_3)_3 \cdot 5(\text{Ca}, \text{H})\text{SiO}_3 \cdot \text{aq.}$ [az első folyóiratban: $\text{Ce}_4(\text{Ti}_2\text{O}_6)_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$], a lovchorrit átalakulási terméke; Vudyavrchorr, Kola-félsziget; I. D. Borneman-Starynkevich; Khibina Apatit, Leningrad, 6, 114—118, 1933, Mat. Geochem. Khibina tundra, Acad. Sci. U. S. S. R., 43—65, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 341—343.

Az ezüstoxid elektrolitikus előállításáról.*

Mérei Kálmán-tól.

Érk. 1939. IV. 1.

Az ezüstoxid előállítására vagy ezüstnitrátból, vagy színezüstből indulhatunk ki. A gyakorlatban természetesen azt az anyagot fogjuk felhasználni, amelyikből az előállítás gazdaságosabb. A gazdaságosság kérdését pedig a kiindulási anyagok ára és az eljárás költségei döntik el.

Az ezüst és vegyületeinek ára igen erősen ingadozik. 1938 november havában például, amikor az ezüstoxid elektrolitikus előállítását tanulmányozni kezdtem, 1 kg színezüst nagykereskedői eladási ára 100 pengő volt. Ugyanekkor 1 kg ezüstnitrát nagykereskedői eladási áron 68 pengőbe került. 1 kg ezüstnitrát pedig 635 g ezüstöt tartalmaz, amelynek ára, ha mint színezüstöt vesszük meg, 63·50 P. Ha ehhez még az akkor érvényben levő pro kg 5 P formaköltséget is hozzászámítjuk, a 635 g elektródnak alkalmas lemezalakú ezüst 66·68 pengőbe került, azaz még mindig 1·97%-kal olcsóbban, mint ugyanannyi ezüstöt tartalmazó ezüstnitrát.

Ilyen esetekben pedig nem előnyös az az általánosan használatos ezüstoxidelőállítási eljárás, amely szerint ezüstnitrát vizes oldatához nátronlúgot öntenek, a keletkezett barna ezüstoxidcsapadékot vízzel jól kimossák és 60—70 fokon megszáritják. Ellenben előnyösnek látszik az ezüstoxid elektrolitikus előállítása, mert ehhez kiindulási alapanyagul ezüstnitrát helyett színezüstöt használhatunk, sőt a drágább nátriumhidroxid helyett is a lényegesen olcsóbb nátriumnitrát alkalmazható. Az előállítás energiaszükséglete pedig az alábbi kísérletek szerint annyira csekély (1 kg ezüstoxidhoz 0·4 kilowattóra), hogy szinte nem is jön tekintetbe.

*R. Lorenz*¹ ugyanis általánosan használható módszert ismertet fémhidroxidok, illetőleg fénoxidok elektrokémiai úton való előállítására. Ha ugyanis alkálilklorid, -szulfát, vagy -nitrát vizes oldatát elektrolizáljuk platinakatód és abból a fémből készült anód között, amelynek a hidroxidját kívánjuk előállítani, akkor az anódfém oldatba megy és a keletkezett fémionok a katód felé vándorolnak. A katódon viszont hidrogéngáz fejlődése közben alkálihidroxid képződik, amelynek hidroxiliónjai az oldatban az anód felé vándorolnak. A két

* A székesfevárosi vasutcai felső kereskedelmi iskola kémiai laboratóriumában készült dolgozat.

¹ Zeitschr. f. Anorg. Chem. XII. (1896) 436.

elektród közötti térben pedig az anódfém oldatba ment ionjai egyesülve a katódon felszabadult hidroxiliónnal, vízben oldhatatlan fémhidroxidesapadékat szolgáltatnak.

Ha ezüstöt használunk anódnak, természetesen ezüsthidroxid helyett oxidot kapunk, mert az ezüstnek — mint igen kevésbé pozitív fémnek — a hidroxidja már a közönséges hőmérsékleten is vízvesztés folytán oxiddá alakul.

Lorenz említett dolgozatában az ezüstoxid elektrolitikus előállításáról csak egy-két sorban emlékezik meg, a gyakorlati kivétel körülményeiről azonban semmit sem szól. De nem terjeszkednek ki ezekre a körülményekre a fémhidroxidok elektrolitikus előállítására vonatkozó szabadalmi leírások sem, amelyeket „a cinkhidroxid elektrolitikus előállításáról” című dolgozatomban² már összeállítottam s amelyeket itt éppen ezért még egyszer megismételni fölösleges lenne.

Ezek a dolgozatokon kívül még csak *Sidney Fry*³ „oxidok elektrolitikus előállítása neutrális vizes oldatokban” című amerikai szabadalmi leírása tudtommal az egyetlen, amely címe után ítélve e kérdésre választ adhatna. De ez a szabadalom csak a vasoxid előállításának egyes körülményeit ismerteti; külön az ezüstoxidról nem emlékezik meg.

Ezek a körülmények indítottak annak a kérdésnek a tanulmányozására, hogy milyen feltételek mellett legrentábilisabb az ezüstoxid előállítására a Lorenz-féle eljárás, amelynek hibájául legfeljebb csak azt lehet felróni, hogy ha az ezüstelektród rézzel, vagy valamilyen más, az ezüstnél kevésbé nemes fémme van szennyezve, első sorban is ez megy oldatba, ami által a keletkezett ezüstoxidot idegen fémek oxidjai fogják szennyezni. Az a nagyon csekély idegen fémoxid-szennyeződés azonban, amely a színezüstelektródról oldatba megy, a legtöbb esetben egyáltalában nem zavar.

Az elektrolíziseket az elektrolitoldattal csaknem színültig megtöltött 700 cm³-es főzőpohárban végeztem. Ebbe függesztettem fel egymással párhuzamos helyzetben a középen elhelyezett és anódnak kapcsolt 4×10 cm-es nagyságú ezüstlemez elektródot és az azt jobbról és balról közrefogó szintén 4×10 cm-es nagyságú és katódnak kapcsolt vas- (esetleg nikkel- vagy szén-) lemezelektródokat. Az említett 4×10 cm-es méretektől csak a 11., 12., 13. és 14. számú kísérleteimben tértem el és az elektródokat az áramsűrűség növelése céljából megfelelő arányban kisebbre méreteztem. Az elektródok a főzőpohár feneké felett mintegy 3 cm magasságban végződtek s így az elektrolízis folyamán keletkezett ezüstoxidesapadék az edény fenekén összegyűlhetett. Anódnak 0.1 mm vastagságú Merck-féle ezüstlemezt használtam, amelyet merevítés céljából ráhajtottam egy 4×10 cm-es celluloidlap két oldalára. A következő kísérlethez ugyanezt az ezüstlemezt használtam, de kifordítva. Egy-egy ilyen 4×10 cm-es ezüstlemezzel mindig csak két kísérletet csináltam s így az összes kísérleteim azonos körülmények között folytak le abból a szempontból, hogy mindig új — még elektrolizálatlan — ezüstfelület ment oldatba. Az elektródokat elektrolízis előtt legfinomabb dörzsvászonnal

² Magy. Chem. Folyóirat XLIV. (1938) 105.

³ A. P. 1,361.041.

gondosan letisztítottam, az ezüstanódot szorosan hozzásimuló sűrű szövésű selyemzsákba varrtam, hogy a leváló anódiszap a terméket ne szennyezhesse, az elektrolizáló cellát ampermeter, rézkulométer és szabályozható ellenállás közbeiktatásával a városi 110 voltos egyenáramú vezeték áramkörébe iktattam, a cella elektródjai közé pedig voltmérőt kapcsoltam.

Elektrolízis után a főzőpohárból az elektródokat kiemeltem, az ezüstoxidesapadék leülepedése céljából a poharat egy éjjelen át állni hagytam, másnap a csapadékról a megtisztult oldatot merülő üveg-szűrővel (Eintauchnutsche) leszívtam, az ezüstoxidesapadékot csekély feleslegben alkalmazott salétromsavban feloldottam és az ezüstöt a közismert Volhard-féle titrálással: ferriammóniumsulfát indikátor jelenlétében 0·5 norm. ammóniumsulfocianidoldattal határoztam meg.

Legelőször is két párhuzamos mérést végeztem azonos körülmények között annak a megállapítása céljából, hogy kísérleteimtől mekkora pontosságot várhatok. A két mérésből (1. és 2. sz. kísérlet) számított áramkihasználás (97·5 és 98·0%) egymástól éppen úgy csak 0·5% eltérést mutatott, mint az egy gramm ezüstoxid előállításához szükséges energia mennyiség (0·474 és 0·472 watt-óra/g), ami — technikai eljárásról lévén szó — teljesen kielégítőnek nevezhető.

Ezután megvizsgáltam az alkalmazott elektrolitoldat anyagi minőségének, koncentrációjának és hőmérsékletének, továbbá az áram-sűrűségnek, a katód anyagi minőségének és végül az elektródok egymástól való távolságának a befolyását úgy az áramkihasználásra, mint az 1 gramm ezüstoxid előállításához szükséges elektromos energia mennyiségére. Kísérleteim eredményei a következők:

1. Az elektrolitoldat koncentrációjának a befolyását az áramkihasználásra, valamint az 1 gramm ezüstoxid előállításához szükséges elektromos energia mennyiségére a következő szám adatok tüntetik fel:

3. sz. kísérlet: 0·1 norm. NaNO_3 oldatban áramkihasználás 92·8%, energiafogyasztás 1·370 watt-óra/g.

4. sz. kísérlet: 0·5 norm. NaNO_3 oldatban áramkihasználás 98·0%, energiafogyasztás 0·637 watt-óra/g.

5. sz. kísérlet: 1 norm. NaNO_3 oldatban áramkihasználás 97·3%, energiafogyasztás 0·546 watt-óra/g.

1. és 2. sz. kísérlet középértéke: 2 norm. NaNO_3 oldatban áramkihasználás 97·8%, energiafogyasztás 0·473 watt-óra/g.

6. sz. kísérlet: 4 norm. NaNO_3 oldatban áramkihasználás 97·9%, energiafogyasztás 0·449 watt-óra/g.

7. sz. kísérlet: 6 norm. NaNO_3 oldatban áramkihasználás 97·3%, energiafogyasztás 0·451 watt-óra/g.

Az áramkihasználás nagyon híg (0·1 norm., azaz nem egészen 1%-os) nátriumnitrátoldatban, tehát aránylag alacsony (92·8%), töményebb oldatokban viszont eléggé magas (97·3—98%) és az elektrolit koncentrációjától független.

Ellenben az 1 gramm ezüstoxid előállításához szükséges elektromos energia (watt-órák száma) — ami gyakorlati szempontból az áramkihasználásnál lényegesen fontosabb — az elektrolitoldat koncentrációjának a növekedésével kezdetben aránylag nagy mértékben csökken, nagyobb koncentrációban pedig már csak kis mértékben.

I.	II.	III.		IV.	V.	VI.	VII.		VIII.	IX.
Sorszám	Az elektrolit			A katód anyaga	Az elektródok távolsága (cm)	Áram-			Cellafeszültség (Volt)	Az elektrolízis időtartama (perc)
	koncentrációja és anyagi minősége	hőmérséklet az elektrolízis				erősség (Amp.)	sűrűség (dm ³)			
		elején	végén				D _K	D _K		
1.	2 × norm. NaNO ₃	21·0	21·5	Fe	3—3	1·3	2	2	2·0	22
2.	2 × norm. NaNO ₃	21·0	21·5	Fe	3—3	1·3	2	2	2·0	22
3.	0·1 × norm. NaNO ₃	20·5	24·0	Fe	3—3	1·3	2	2	5·5	24
4.	0·5 × norm. NaNO ₃	22·0	23·0	Fe	3—3	1·3	2	2	2·7	22
5.	1 × norm. NaNO ₃	22·0	22·5	Fe	3—3	1·3	2	2	2·3	24
6.	4 × norm. NaNO ₃	22·0	22·5	Fe	3—3	1·3	2	2	1·9	23
7.	6 × norm. NaNO ₃	22·5	23·0	Fe	3—3	1·3	2	2	1·9	22
8.	1 × norm. KNO₃	21·0	21·7	Fe	3—3	1·3	2	2	2·2	24
9.	2 × norm. KNO₃	22·5	23·0	Fe	3—3	1·3	2	2	2·0	22
10.	2 × norm. NaNO ₃	22·5	23·5	Fe	3—3	0·3	0·5	0·5	1·7	60
11.	2 × norm. NaNO ₃	21·0	22·0	Fe	3—3	2·1	7	7	2·6	18
12.	2 × norm. NaNO ₃	22·0	22·5	Fe	3—3	1·3	2	12	2·5	22
13.	2 × norm. NaNO ₃	22·5	23·0	Fe	3—3	1·3	12	2	2·3	25
14.	2 × norm. NaNO ₃	22·5	23·0	Fe	3—3	1·3	12	12	2·8	22
15.	2 × norm. NaNO ₃	22·5	23·0	Ni	3—3	1·3	2	2	1·8	22
16.	2 × norm. NaNO ₃	23·0	23·5	C	3—3	1·3	2	2	2·1	18
17.	2 × norm. NaNO ₃	73	60	Fe	3—3	1·3	2	2	1·7	22
18.	2 × norm. NaNO ₃	22·5	23·0	Fe	1—1	1·3	2	2	1·8	22

Erläuterung der einzelnen Spalten: I. Versuchsnummer, II. die Konzentration des Elektrolyten, III. Temperatur am Anfang und am Ende des Versuchs, IV. Material der Kathode, V. Entfernung der Elektroden in cm, VI. Stromstärke in Amp., VII. Kathodische bzw. anodische Stromdichte pro dm², VIII. Zellenspannung in Volt, IX. Elektrolysendauer in Minuten.

Sorszám	XI.		XII.		XIII.	XIV.
	A coulométerben kivált réz mennyisége		A keletkezett ezüstoxid mennyisége		Áram- kihasználás (%)	1 g termék elő- állításához szük- ságes energia- mennyiség (watt-óra)
	grammok- ban	egyenérté- kekben	grammok- ban	egyenérté- kekben		
	k i f e j e z v e					
1.	0·5770	0·01817	2·053	0·01771	97·5	0·474
2.	0·5620	0·01770	2·010	0·01735	98·0	0·472
3.	0·6216	0·01957	2·104	0·01816	92·8	1·370
4.	0·5800	0·01826	2·074	0·01790	98·0	0·637
5.	0·6206	0·01954	2 203	0·01902	97·3	0·546
6.	0·5822	0·01833	2·080	0·01795	97·9	0·449
7.	0·5622	0·01770	1·995	0·01722	97·3	0·451
8.	0·6256	0·01970	2·222	0·01917	97·3	0·522
9.	0·5703	0·01796	2·010	0·01735	96·6	0·478
10.	0·3600	0·01134	1·238	0 01068	94·2	0·417
11.	0·7704	0 02426	2·714	0·02342	96·5	0·622
12.	0·5632	0·01773	2·022	0·01745	98·4	0·587
13.	0·6458	0·02034	2·282	0·01969	96·9	0·549
14.	0·5542	0·01745	1·971	0·01701	97·5	0·664
15.	0·5748	0·01810	2·059	0·01777	98·2	0·424
16.	0·4487	0·01413	1·491	0·01287	91·1	0·533
17.	0·5620	0·01770	1·925	0·01661	93·9	0·419
18.	0·5794	0·01824	2·046	0·01766	96·8	0·430

X. Versuchsnummer, XI. Menge des im Coulometer abgeschiedenen Kupfers in g bzw. in Aequivalenten, XII. Menge des gebildeten Silberoxids in g bzw. in Aequivalenten, XIII. Stromausbente in %, XIV. die zur Herstellung von 1 g Silberoxid nötige Energie in Wattstunden.

Ipari előállításánál a fenti adatok alapján legelőnyösebbnek látszik 3–4 norm. körüli (azaz 25–30%-os) nátriumnitrátoldatban végezni az elektrolízist.

2. Az elektrolitoldat anyagi minősége szintén befolyásolhatja az áramkihasználást és az energiafogyasztást. Ennek a kérdésnek a tisztázása céljából a rendszerint használt nátriumnitrátoldatot csupán káliumnitrátoldatokkal próbáltam helyettesíteni, mert az ezüstnek vízben jól oldódó egyetlen vegyülete a nitrátja. Mást mint alkálifémnitrátot pedig azért nem alkalmazhattam, mert a többi fémek hidroxidjai vízben csak rosszul oldódnak.

Káliumnitrátoldatokban végzett elektrolíziseim eredményei a következők (a zárójelben foglalt számok ugyanilyen töménységű, de nátriumnitrátoldatokban talált eredményeimet tüntetik fel):

8. (5.) sz. kísérlet: norm. KNO_3 (NaNO_3) oldatokban áramkihasználás 97·3 (97·3)%, energiafogyasztás 0·522 (0·546) watt-óra/g.

9. (1. és 2.) sz. kísérlet: 2 norm. KNO_3 (NaNO_3) oldatokban áramkihasználás 96·6 (97·8)%, energiafogyasztás 0·478 (0·473) watt-óra/g.

Ezek az eredmények sem az áramkihasználás, sem az energiafogyasztás szempontjából nem mutatnak lényeges eltérést a hasonló töménységű nátriumnitrátoldatokban talált eredményeimtől. De mivel a káliumnitrát a nátriumnitrátnál lényegesebben drágább, az ezüst-oxid gyakorlati előállítására a nátronsalétrom az előnyösebb.

3. Az áramsűrűség az áramkihasználásra az alábbi — azonos töménységű (2 norm.) nátriumnitrátoldatokban végzett — kísérleteim szerint nincs számottevő befolyással:

10. sz. kísérlet: $D_K = 0·5 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 0·5 \text{ Amp./dm}^2$; áramkihasználás 94·2%.

1—2. sz. kísérlet középértéke: $D_K = 2 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 2 \text{ Amp./dm}^2$; áramkihasználás 97·8%.

11. sz. kísérlet: $D_K = 7 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 7 \text{ Amp./dm}^2$; áramkihasználás 96·5%.

12. sz. kísérlet: Áramsűrűség $D_K = 2 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 12 \text{ Amp./dm}^2$; áramkihasználás 98·4%.

13. sz. kísérlet: $D_K = 12 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 2 \text{ Amp./dm}^2$; áramkihasználás 96·9%.

14. sz. kísérlet: Áramsűrűség $D_K = 12 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 12 \text{ Amp./dm}^2$; áramkihasználás 97·5%.

Az 1 gramm ezüstoxid előállításához szükséges elektromos energia (watt-órák száma) azonban nagy mértékben függ az áramsűrűsegtől és azzal — a cellafeszültség változása folytán — együtt nő:

10. sz. kísérlet: Áramsűrűség $D_K = 0·5 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 0·5 \text{ Amp./dm}^2$; energiafogyasztás 0·417 watt-óra/g.

1—2. sz. kísérlet középértéke: Áramsűrűség $D_K = 2 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 2 \text{ Amp./dm}^2$; energiafogyasztás 0·473 watt-óra/g.

11. sz. kísérlet: $D_K = 7 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 7 \text{ Amp./dm}^2$; energiafogyasztás 0·622 watt-óra/g.

14. sz. kísérlet: Áramsűrűség $D_K = 12 \text{ Amp./dm}^2$, $D_A = 12 \text{ Amp./dm}^2$; energiafogyasztás 0·664 watt-óra/g.

Azt is megállapítottam, hogy az energiafogyasztásra a katódikus és az anódikus áramsűrűség egyaránt befolyással van, bár a fontosabb szerep az anódikus áramsűrűségnek jut:

12. sz. kísérlet: Áramsűrűség $D_K = 2$ Amp./dm², $D_A = 12$ Amp./dm²; energiafogyasztás 0·587 watt-óra/g.

13. sz. kísérlet: Áramsűrűség $D_K = 12$ Amp./dm², $D_A = 2$ Amp./dm²; energiafogyasztás 0·549 watt-óra/g.

Ipari előállításnál tehát célszerű minél kisebb katódikus, főleg pedig minél kisebb anódikus áramsűrűséggel végezni az elektrolízist.

4. *A katód anyagi minősége* is befolyásolja az áram kihasználását és az energiafogyasztást. Ezért megpróbáltam az általában használt vaskatódot ugyancsak 4×10 cm-es nagyságú nikkellemezekkel, valamint galvánelemekben használatos szénlapokkal helyettesíteni. Kísérleteim a következő eredményeket adták:

1. és 2. sz. kísérlet középértéke: vaskatód; áramkihasználás 97·8%, energiafogyasztás 0·473 watt-óra/g.

15. sz. kísérlet: nikkeltatód; áramkihasználás 98·2%, energiafogyasztás 0·424 watt-óra/g.

16. sz. kísérlet: szénkatód; áramkihasználás 91·1%, energiafogyasztás 0·533 watt-óra/g.

Ezek a számértékek azt mutatják, hogy úgy az áramkihasználás, mint az energiafogyasztás szempontjából vaskatód helyett nikkeltatód alkalmazása előnyösebb, szénkatód használata viszont hátrányosabb.

Ipari előállításnál tehát célszerű nikkeltatódot használni.

5. *Az elektródok távolsága* kis mértékben bár, de szintén befolyással van az áramkihasználásra és az energiafogyasztásra:

18. sz. kísérlet: Az elektródok távolsága 1—1 cm; áramkihasználás 96·8%, energiafogyasztás 0·430 watt-óra/g.

1—2. sz. kísérlet középértéke: Az elektródok távolsága 3—3 cm; áramkihasználás 97·8%, energiafogyasztás 0·473 watt-óra/g.

Az elektródok távolságának a növekedésével az áramkihasználás kissé javul. Ugyanezt tapasztaltam a cinkhidroxid előállítása céljából végzett kísérletsorozatomban is és már ott* azzal véltem ezt a jelenséget megmagyarázni, hogy ha az egymással szembe vándorló ionoknak nagyobb út áll rendelkezésükre, jobban megvan az alkalom arra, hogy minden egyes cinkión két-két hidroxilionnal találkozva, cinkhidroxidmolekulává egyesüljön. Ezt a feltevésemet ott egy kvalitatív megfigyeléssel is igazoltam.

Ipari előállításánál azonban nem az áramkihasználás a fontos, hanem az energiafogyasztás, ami viszont az elektródok távolságának a növekedésével az elektrolitoldat elektromos ellenállásának a növekedése folytán kis mértékben növekszik.

Ipari előállításnál tehát az elektródokat lehetőleg közel kell egymáshoz helyezni.

6. *Az elektrolit hőmérséklete* szintén befolyással van az eredményre. Magasabb hőmérsékleten az áramkihasználás kedvezőtlenebbé válik, az energiafogyasztás pedig kedvezőbbé:

* Magy. Chem. Folyóirat XLIV. (1938) 111.

1. és 2. sz. kísérlet középértéke: 21° közepes hőmérsékleten áramkihasználás 97.8% , energiafogyasztás 0.473 watt-óra/g.

17. sz. kísérlet: 66° közepes hőmérsékleten áramkihasználás 93.9% , energiafogyasztás 0.419 watt-óra/g.

Az energiafogyasztásnak a hőmérséklet emelkedésével együttjáró csökkenése azonban a fenti adatok szerint nem olyan nagymértékű, hogy a magasabb hőmérsékleten való dolgozás hátrányait megérné. Ezért ipari előállításnál előnyösebb az elektrolízist közönséges hőmérsékleten végezni.

Még akarok még emlékezni arról a megfigyelésemről is, hogy a 3., 16. és 17. sz. kísérleteimnél — amelyeknél az áramkihasználás feltűnően kicsiny volt — az ezüstoxideszapadékot a salétromsav csak nagyon nehezen, hosszú órák mulva, oldotta fel, valószínűleg azért, mert e kísérletekben ezüstoxid mellett ezüstsboxid (Ag_2O) is keletkezett, amely savaktól ezüstsókká és fémes ezüstté alakul. Ezt a jelenséget azonban részletesebb vizsgálat tárgyává nem tettem, mert nem tartozott tulajdonképeni feladatomhoz.

Kísérleteim eredményeit összefoglalva, arra a következtetésre jutottam, hogy az ezüstoxid elektrolitikus ipari előállításánál legelőnyösebb az elektrolízist minél kisebb katódikus, főleg pedig minél kisebb anódikus áramsűrűséggel, közönséges hőmérsékleten, $25-30\%$ -os nátriumnitrátoldatban nikkeltatód alkalmazásával végezni, amelyet az ezüstanódhoz lehetőleg minél közelebb célszerű elhelyezni.

Über die elektrolytische Darstellung von Silberoxyd.

Es werden die günstigsten Bedingungen für die elektrolytische Darstellung des Silberoxydes nach der *Lorenz'schen* Methode (Zeitschr. f. Anorg. Chem. XII. 436.) ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle (S. Seite 126—127.) zusammengefasst. Die Versuche haben ergeben, dass man die beste Ausbeute in $25-30\%$ -igen Natriumniträt-Lösungen bekommt, wenn man mit möglichst kleiner Stromdichte (und zwar ist besonders die anodische Stromdichte von Wichtigkeit) bei Zimmertemperatur zwischen Silberanoden und Nickelnkathoden arbeitet, die möglichst nahe aneinander liegen sollen.

K. Mérei.

Pótlás Tóth Géza cikkéhez.

A január—májusi füzetben a 77. oldalon levő 1 ábrához:

———— cserzőanyag-kicsapóképesség,
 - - - - - viszkozitás.

A 78. oldalon levő 2. ábrához:

———— cserzőanyag-kicsapóképesség az oldatban maradt cserzőanyagból meghatározva,
 cserzőanyag-kicsapóképesség az oldatban maradt nitrogénből meghatározva,
 a hidrolízis menete formol-titrálás alapján,
 - - - - - viszkozitás.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot kat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szüenidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítására ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

4125 704

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN
'SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
VARGA JÓZSEF

MAUTHNER NÁNDOR
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1939. OKTÓBER—DECEMBER

XLV. ÉVFOLYAM. 10—12. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1939

TARTALOM.

	Oldal
<i>Ifj. Bruckner Győző, Ivánovics György és Kovács Oskolás Margit:</i>	
A <i>d</i> (—)-glutaminsav polypeptidjének természetes előfordulása	131
— Über das natürliche Vorkommen des Polypeptids der <i>d</i> (—)-Glutaminsäure	146
<i>Vinkler Elemér és ifj. Bruckner Győző:</i> Spasmolytikus hatású isochinolinbázisok szintézisére vonatkozó újabb vizsgálatok	147
— Neuere Untersuchungen über die Synthese von spasmolytisch wirksamen Isochinolinbasen	157
<i>Hertelendi László:</i> Elektrolitréz réztartalmának meghatározása	156
— Determination of the Cu % in electrolytic copper	162
<i>Tarnóczy Tamás:</i> Készülék folyadékok dielektromos állandójának mérésére	163
— Apparat zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten	168
<i>Mauthner Nándor:</i> 6-oxy-8-methoxycumarin szintézise	168
— Die Synthese des 6-oxy-8-methoxycumarins	170
— Egy új glukogallussav szintézise	171
— Die Synthese einer neuen Glucogallussäure	172
Könyvismertetés	173
Jelentés a szakosztály 305., 306., 307. és 308. üléseiről, ill. gyárlátogatásáról	174

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLV. KÖTET.

1939. OKTÓBER—DECEMBER

10—12. FÜZET.

A *d*(—)-glutaminsav polypeptidjének természetes előfordulása.

A *Lépfenebacillus* tokanyagának kémiai vizsgálata.

Írták:

Ifj. Bruckner Győző, Ivánovics György és Kovács Oskolás Margit.

(Közlemény a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészti Vegytani Intézetéből, valamint Közegészségügyi és Kórtani Intézetéből.)

Érk. 1939. IX. 8.

Bevezetés.

Valamennyi természetes, fehérjék hidrolízis bontásával nyerhető, aminosav — a glikokoll kivételével — aszimmetriás C-atomot tartalmaz s az $R-CH(NH_2)-COOH$ általános képlettel kifejezhető aszimmetriacentrummal rendelkezik. Már *Fischer E.* és *Raske*¹ felvetették a kézenfekvő kérdést, vajjon a természetes aminosavak hasonló felépítésű aszimmetriacentruma egymáshoz viszonyítottan azonos konfigurációt képvisel-e, avagy sem. Nevezett kutatók e kérdést az alanin, serin és cystin esetére sikerrel tisztázták s bebizonyították e három aminosav aszimmetriacentrumának azonos konfigurációját. Mivel az abszolút konfiguráció felderítése sokáig megoldhatatlannak látszó probléma volt, a *Fischer* nyomán meginduló konfigurációkutatások továbbra is kizárólag a relatív konfiguráció tisztázására irányultak. E kutatások célja nem csak az volt, hogy a természetes aminosavak szűkebb csoportjának, továbbá más egy és több aszimmetriacentrummal rendelkező egymással analog vegyülettípusok szűkebb csoportjainak relatív konfigurációs viszonyait tisztázzák, hanem az is, hogy az egyes csoportok között is lehetővé tegyék a konfigurációk összehasonlítását.

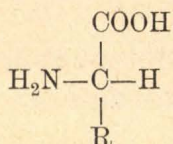
A kutatások mai álláspontja szerint végeredményben minden aszimmetrikus C-atomot tartalmazó vegyülettípus konfiguratív vagy a *d*-, vagy az *l*-glyceraldehyddel hozható közös nevezőre,² illetőleg genetikus összefüggésbe; ezek konfigurációja viszont annak az írásmódnak alapján fejezhető ki, melyet *Fischer E.*³ a *d*-glucosera adódó két lehetőség közül erre önkényesen választott.

¹ *Fischer E.* és *Raske K.*, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 3717 (1907); **41**, 893 (1908).

² *Wohl A.* és *Freudenberg K.*, Ber. d. D. Chem. Ges. **56**, 309 (1923).

³ *Fischer E.*, Ber. d. D. Chem. Ges **27**, 3217 (1894).

A természetes aminosavak csoportjában különösen *Karrer*⁴ és munkatársai végezték el a konfigurációkutatásokat. Az újabb vizsgálatok eredményei alapján általánossá vált a felfogás, hogy az összes természetes aminosavakra — függetlenül optikai forgatóképességük irányától — az *l*-konfiguráció jellemző. A *Fischer*-féle írásmód alapján tehát a természetes aminosavak konfigurációját a következő projektív általános formulával fejezhetjük ki:



Ez a megállapítás mindenekelőtt biochemiai szempontból volt fontos, mert egyszerre érthetővé tette, hogy az enzimek a természetes aminosavak antipódjait egyáltalán nem, vagy csak sokkal lassabban bontják el, mint természetes konfigurációjú izomerjeiket. Ezzel teljesen analog megállapításhoz vezetett a proteasok hatásvizsgálata is: így pl. szintetikus polypeptidek általában csak akkor voltak peptidas-ekkel bonthatók, ha természetes konfigurációjú aminosavakból épültek fel. Mindezek alapján az eddig ismert fehérjék — tekintettel optikai aktivitásukra és aminosav-építőrészeikre — *Kögl* és *Erxleben*⁵ véleménye szerint tulajdonképpen helyesebben *l*-proteineknek volnának nevezendők, mert hiszen aszimmetriacentrumaikat az *l*-konfiguráció jellemzi. Ezzel a javaslattal kapcsolatban nevezett szerzők természet-szerűleg utalnak arra is, hogy erre a pontosabb megjelölésre a legutóbbi időkig nem is volt szükség, mivel *d*-konfigurációs aszimmetriacentrumokat tartalmazó fehérjék, vagy természetes polypeptidszerű vegyületek nem voltak ismeretesek. Ez a helyzet azonban újabban lényegesen megváltozott, mióta három — alant részletezett — megfigyelés a természetes peptidtípusú vegyületek (pl. fehérjék) és aminosavak kizárólagos *l*-konfigurációjára vonatkozó megállapítást megdöntötte s így indokoltá válik a jövőben *d*- és *l*-típusú természetes fehérjéről, polypeptidekről ill. aminosavakról beszélni.

Az első erre vonatkozó megfigyelést *Jacobs* és *Craig*⁶ tették, akik megállapították, hogy az ergotinin hidrolízis lebontásánál *l*(-)-phenylalanin mellett „természetellenes konfigurációjú“ *d*(+)-prolin is nyerhető. Röviddel ezután *Ivánovics* és *Bruckner*⁷ azt találták,

⁴ *Karrer P.*, *Helv. Chim. Acta* **6**, 957 (1925); *Karrer P.*, *Escher K.* és *Widmer R.*, *Helv. Chim. Acta* **9**, 301 (1926); *Karrer P.*, *Jäggi W.* és *Takakashi T.*, *Helv. Chim. Acta* **8**, 360 (1925); *Karrer P.* és *Widmer R.*, *Helv. Chim. Acta* **8**, 364 (1925). — L. még: *Langenbeck W.*, *Ber. d. D. Chem. Ges.* **58**, 227 (1925); *Lutz O.* és *Jirgensons B.*, *Ber. d. D. Chem. Ges.* **63**, 448 (1930); *Kuhn W.*, *Freudenberg K.* és *Wolf G.*, *Ber. d. D. Chem. Ges.* **63**, 2367 (1930).

⁵ *Kögl F.* és *Erxleben H.*, *H. S. — Zeitschr. physiol. Chem.* **258**, 62 (1939).

⁶ *Jacobs W. A.* és *Craig C.*, *Journ. of biol. Chem.* **110**, 522 (1935).

⁷ *Ivánovics* és *Bruckner*, *Naturw.* **25**, 250 (1937); *Zeitschr. f. Immunitätsforsch.* **90**, 304, **91**, 175 (1937); **93**, 119 (1938); *H. S. — Zeitschr. physiol. Chem.* **247**, 281 (1937).

hogy a lépfenebacillus és *bacillus mesentericus* hapténjének* savas hidrolízisének nagy mennyiségű „természetellenes konfigurációjú“ $d(-)$ -glutaminsav nyerhető. Végül Kögl és Erxleben⁸ újabban megjelent közleményükben arról számolnak be, hogy a rákos daganatok fehérjeállománya racemizálódást kizáró savas hidrolízissel részlegesen racemizált aminosavakra bonthatók le, tehát a rákos szövetek fehérjeiben l -konfigurációjú aszimmetriacentrumoknak is kell lenniök.

Amidőn a lépfenebacillus tokanyagával végzett kémiai vizsgálataink eredményeit közöltük, nemcsak bakteriologusok, orvosok és biológusok részéről, hanem kémikusok részéről is nagy érdeklődés nyilvánult meg vizsgálataink iránt. Ez az érdeklődés Kögl és Erxleben vizsgálatainak publikálása óta érthető módon különösen biokémikusok körében még inkább fokozódott. Így szükségét érezzük annak, hogy vizsgálatainkról különösen a kémikus szemszögéből újabb összefoglaló képet adjunk s egyúttal beszámoljunk legutóbbi közleményeink óta végzett újabb vizsgálataink eredményeiről is.

A lépfenebacillus tokanyagáról.

A lépfenefertőzés mechanizmusára vonatkozólag alapvetően fontos megfigyeléseket tettek Gruber és Futaki,⁹ továbbá Preisz.¹⁰ E kutatók megállapították, hogy a lépfenefertőzés a lépfenebacillus tokképzési készségével áll szoros összefüggésben, vagyis csak azok a lépfenetrözssek virulensek, melyek az élő szervezetben tokképzéssel védekezni tudnak a szervezet fertőzést leküzdő tényezői ellen. A tokos lépfenebacillus szinte korlátlanul elszaporodhat, ellene a szervezet védekezni alig tud. Ezek után könnyen érthető, hogy a lépfenebacillus tokanyaga és elsősorban annak kémiai szerkezete különösképpen felkeltette a kutatók érdeklődését. A tokanyag kémiai természetének felismerése felé az első komoly lépést Tomcsik és Szongott¹¹ tették, akiknek sikerült tokos lépfenebacillus kivonatából egy kétségtelenül a bacillustokból származó immunspecifikus anyagot leválasz-

* Szükségesnek tartjuk a *haptén* fogalmát a következőkben röviden ismertetni: Ha baktérium akár élő, akár elölt állapotban jut a nyirok- vagy véráramba, akkor az a szervezetben olyan specifikus ingerként hat, aminek eredményeképpen a vérkeringésben az u. n. ellenanyagok jelennek meg, melyek a baktériummal vagy annak kivonatanyagaival reakciókat (agglutináció, precipitáció) adnak. A baktériumok e hatását antigen-hatásnak, a baktérium testének azon anyagainak, amelyeknek hatására a szervezet az ellenanyagot képezi, antigennek nevezzük. Ezek szerint tehát az antigen fogalma kifejezi azt, hogy ilyen tulajdonságú anyagok a szervezetben specifikus ellenanyagképződést váltanak ki és ezekkel in vitro is reakciókat adnak. — Az elmúlt évtizedek során, amikor megkísérelték a baktériumantigeneket elkülöníteni, kiderült az, hogy a sejtől kivonva egyrészt elveszti oldott állapotban azt a tulajdonságot, hogy a szervezetben ellenanyagot képezzen; megtartja azonban az antigenek másik sajátosságát, nevezetesen azt, hogy a megfelelő ép baktériumok beoltásával nyert ellenanyaggal in vitro reagálni képes. Ezen csak in vitro körülmények között antigensajátságot mutató anyagokat félantigeneknek, *haptén*-eknek nevezzük.

⁸ Kögl F. és Erxleben H., H. S. — Zeitschr. physiol. Chem. 258, 57 (1939).

⁹ Gruber és Futaki, Münchener med. Wochschr. 54, 249 (1907).

¹⁰ Preisz, Zentralbl. f. Bakteriol. 44, 209 (1907).

¹¹ Tomcsik és Szongott, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. 76, 214 (1933); 78, 86 (1933).

taniok, melyet magas nitrogéntartalma és kolloidos hydrophyl tulajdonsága folytán fehérjeszerű anyagnak tartottak annak dacára, hogy fehérjereakciókat nem mutatott. Mivel e kis mennyiségben nyert anyag kémiai szempontból nem volt egységesnek, illetve megfelelően tisztának mondható, egyelőre nem lehetett a kémiai szerkezet behatóbb tanulmányozására gondolni. Ily irányú vizsgálatok csakis akkor kecsegtettek komolyabb eredményekkel, amidőn Ivánovics¹² kimutatta, hogy a lépfenebacillus és a különféle Grampozitív, aerob, spórás baktériumok (*mesentericus subtilis* csoport) között kimutatható serologiai rokonság a lépfenetok specifikus anyagának jelenlétére vezethető vissza. Ezzel azután lehetővé vált, hogy a *bacillus mesentericus* kulturáiból viszonylagosan egyszerű eljárással a tok specifikus anyaga nagyobb mennyiségben elkülöníthessék. Ezt a feladatot Ivánovics és Erdős¹³ valóban sikerrel meg tudták oldani és ezzel már lényegesen tisztább tok-specifikus anyaghoz jutottak el, még hozzá elegendő mennyiségben ahhoz, hogy az anyag kémiai sajátosságainak behatóbb tanulmányozása lehetővé váljék. Így mindenelőtt megállapíthatták, hogy a *bacillus mesentericus*ból nyert specifikus anyag nemcsak serologialilag, hanem kémiailag is azonosnak látszik lenni a lépfenebacillus specifikus tokanyagával. Megállapították továbbá, hogy a tokanyag kolloid természetű szerves sav, mely híg savakkal vagy lúgokkal megégitve lebontódik. E lebontás fokozatos előrehaladtával nemcsak a serologiai aktivitás tűnik el, hanem az anyag kötött nitrogénje fokozatosan amino-nitrogénné alakul át. Ezen részletek már csak azért is nagyon fontosak voltak, mivel csakis az anyag közelebbi tulajdonságainak megismerése után vált lehetővé megfelelő tisztítási eljárások kidolgozása.

A tokanyag leválasztása és tisztítása.

A lépfenebacillustok specifikus anyagának leválasztását egyrészt agaron erősen tokképző *antrax-törzsekből*, másrészt megfelelő *mesentericus-törzsből* nagyjában oly módon választottuk le, ahogyan azt Tomcsik és Szongott,¹¹ továbbá Ivánovics és Erdős¹³ leírták. E leválasztás lényege röviden a következő:

a) *Lépfenebacillusból*. Elkészítettük erősen tokos baktériumok nagytömegű agartenyészetét, majd a kulturákat desztillált vízzel lemosva a baktériumszuszpenzióhoz annyi káliumhidroxidot adtunk, hogy a keverékben 1% lúg legyen. A lúgos szuszpenziót ezután 1 órán át vízfürdőn tartottuk, majd jégecettel pH 4-re állítottuk be. A kivált és feloldatlan rész lecentrifugálása után a folyadék tisztáját Seitz-féle azbesztszűrőn teljesen baktériummentesre szűrtük. Most az oldatot semlegesítettük, majd tömény rézszulfátoldatból annyit adtunk hozzá, hogy ennek koncentrációja kb. 1% legyen. Az ekkor keletkező csapadék a specifikus tokanyag (haptén) tisztátalan részója volt. Ennek további feldolgozását azután ismertetjük, ha már tárgyaltuk a tokanyag leválasztását *mesentericus* kulturákból.

¹² Ivánovics, Zentralbl. f. Bakterol. 138, 211 (1937).

¹³ Ivánovics és Erdős, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. 90, 4 (1937).

b) *Bacillus mesentericus*ből. A *bacillus mesentericus* egyik termofil változata bizonyult kiválóan alkalmasnak a tokanyag nagyobb mennyiségben való előállítására. E törzsek, melyeknek tulajdonságait részletesen Ivánovics¹² ismertette, szintetikus folyékony táptalajokban kiválóan nőttek és nagy mennyiségben termelték a specifikus tokanyagot. Az anyag leválasztása szempontjából itt könnyebbiséget jelentett az is, hogy e baktériumok a specifikus tokanyagot nem építik be testükbe, hanem azt oldott állapotban a táptalajba választják ki. A kb. 1 hetes kulturák szűrése után nyert kristálytisztá, halvány barnás folyadékból a specifikus anyag részsója az a) alatt már ismertetett módon volt leválasztható.

A haptén részsójának további feldolgozása következőképpen történt: a ragacos csapadékok megszárban apránként 2 n kénsavval dörzsöltük el, miáltal az csaknem egész mennyiségében feloldódott. Az oldáshoz szigorúan csak az éppen szükséges mennyiségű savat vettük. Az így nyert savanyú oldatba ezután a réz tökéletes leválásáig kénhidrogént vezettünk, majd a szűrés után nyert tiszta oldatot 30 %-os nátronlúggal közömbösítettük. Az összes műveleteket igyekeztünk a lehető leggyorsabban és hidegen végrehajtani, hogy a haptént a lebontódástól lehetőleg megvédjük. A semleges kémhatású oldatot pergamenthüvelyből kb. 1 hétig tartó dialízisnek vetettük alá.

Az ily módon nyert kivonatok ritkított térben történt lepárlása révén olyan szárazanyagokhoz jutottunk el, melyek ugyan már nagy mennyiségben tartalmazták a tok specifikus anyagát, de még meglehetősen szennyezettek voltak. Ez anyagot az előbbi szerzők^{11,13} elnevezése alapján a következőkben röviden *P-anyagnak* nevezzük.

A *P-anyag tisztítása* két különböző elv szerint, egymástól független utakon történt.

Az egyik tisztítási mód az volt, hogy a *P-anyag* kb. 0,5 n kénsavas oldatát pergamenthüvelyből dialízisnek vetettük alá, majd szűrés után az oldatot Faust—Heim-féle készülékben kiméletes módon bepároltuk. Ily módon az anyagnak kb. 23 %-a kidializál. Míg a kidializált rész serológiai ellenőrzés szerint csak nyomokban tartalmaz specifikus tokanyagot s nitrogéntartalma is rendkívül alacsony, addig a dializálatlan rész (jelzése „S”) aránylag már tiszta specifikus anyagból áll s nitrogéntartalma a kiindulási anyaghoz képest tetemes növekedést mutat.

A *P-anyag tisztításának* másik módja az volt, hogy leválasztottuk vízben gyakorlatilag oldhatatlan fémsóit (pl. ezüst-, higany-sóját) s ezeket vízzel való alapos mosás (centrifuga!) után sósavval, illetőleg sósavas közegben kénhidrogénnel újra elbontottuk. A szervesen csapadékról leszűrt, majd pergamenthüvelyből dialízisnek alávetett oldat kiméletes lepárlása után a tok specifikus anyaga aránylag igen tisztán volt kinyerhető. (Az ezüstsón át tisztított készítmények jele „Ag”, a higanyson át tisztítottaké „Hg“.)

A különféle tisztítási eljárásokkal nyert készítmények amorf, zselatinszerű, nehezen porítható, vízszívó lemezek, melyek hideg vízben is teljesen tisztán oldódnak. Vizes oldatuk savanyú kémhatású, fehérjereakciókat (pl. biuret) nem adnak.

Az egyes tisztítási eljárások részletes leírását illetőleg előző dolgozatunkra¹⁴ utalunk. Megelégedhetünk itt azzal, ha a különféle tisztítási eljárásokkal nyert specifikus tokanyagkészítmények jellemző adatait összefoglaljuk (l. 1. sz. táblázatot). Megjegyzendő, hogy az elemzési adatok légszáraz agyagokra vonatkoznak, melyek átlagos nedvességtartalma 10·5 %.

1. sz. táblázat.*

Bacillus	Tisztított tokanyag jele	Tisztított tokanyag elemzési adatai						
		Egyen- érték- súly	Ag-só Ag tar- talma o/o	$[\alpha]_D^{20}$	Hamu o/o	Össz. N o/o	Amino N o/o	Ned- vesség
Lépfene	S ₄	160·2	39·09	+23·5	—	9·24	—	—
Mesentericus	S ₁	163·7	39·7	+22·7	3·7	9·4	—	—
"	S ₂	169·6	40·15	+19·6	2·5	9·3	0·2	—
"	S ₃	166·5	38·17	+20·7	3·3	9·17	0·18	—
"	Ag ₁	170·5	—	+19·7	3·3	10·14	—	—
"	Ag ₂	166·6	38·63	+21·7	2·1	9·7	0·2	—
"	Hg ₁	162·8	38·59	+20·9	2·4	9·65	0·2	—
"	Hg ₂	166·5	38·99	+20·4	—	9·33	0·2	10·45
Középértékek:		165·8	39·04	+21·1	2·9	9·49	0·2	kb. 10

A táblázat adataiból következő két tény tűnik ki világosan: 1. A különféle tisztítási eljárások gyakorlatilag azonos eredményhez vezettek. 2. A lépfenebacillus és *bacillus mesentericus* specifikus tokanyagja kémiai tulajdonságaiban azonos.

Egyébként a táblázat adatai az anyag egyéb állandóiról és jellemző tulajdonságairól elég világos képet adnak. Mindenekelőtt kiolvasható az adatokból az anyag határozott savi jellege, mely a viszonylagosan alacsony egyenértékszámban jut kifejezésre. A titrálassal megállapított egyenértéksúly ellenőrizhető a vizes oldatból ezüstnitráttal egyszerűen leválasztható ezüstsók ezüsttartalmának megállapítása útján is. A táblázatból látható, hogy az átlagos ezüsttartalom 39·04 %-ot tesz ki; az egyenértéksúly alapján számított ezüsttartalom 39·4 %, ami igen jó megegyezésnek mondható. Ez a megegyezés joggal arra enged következtetni, hogy az ezüstnitrát

¹⁴ Ivánovics és Bruckner, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. 90, 304 (1937).

* Az elemzési adatokhoz a következőket kell hozzáfűznünk: az egyenértékszám megállapítása 0·1 n NaOH-dal alkoholos-vizes közegben phenolphthalein indikátor jelenlétében való titrálással történt. — A szárított ezüstsók ezüsttartalmát titrálással határoztuk meg. — Az összes nitrogént Kjeldahl-módszerrel, az aminoszót van Slyke módszerével határoztuk meg. — A forgatóképességet 1 %-os vizes oldaton mértük. — A nedvességtartalmat porított anyagpróbának 110—115°-on 2 mm-es vakuumban P₂O₅ és CaCl₂ fölött súlyállandóságig való szárításával állapítottuk meg.

behatására a szigorú stöchiometriai szabályok értelmében képződik az ezüstsó, vagyis az ionogen hidrogének helyébe ezüstionok lépnek.

Röviden érintenünk kell készítményeink hamutartalmának kérdését. Tartós dialízis esetén sem tudtunk teljesen hamumentes készítményekhez jutni. A hamu minőleges elemzés szerint karbonátmentes; sósavas oldata határozott vas és szulfátreakciókat ad. Feltételezhetjük, hogy a hamualkotórészek nem szerkezeti alkotórészei a specifikus tokanyagnak, hanem egyrészt a táptalajból, másrészt a leválasztásnál és tisztításnál alkalmazott reagensekből eredő szennyezőek. Kolloid természetű, nagy molekulású anyagoknál gyakori eset az, hogy szeretlen szennyező alkatrészek rendkívül makacsul kötődnek. A hamualkatrészek eltávolítását újabban elektrodialízissel is megkíséreltük. A Pauly-féle készülékben kb. 1 g tokanyagot 70 cm³ néhány csepp híg kénsavval savanyított vízben oldva 10 mamp. áram alkalmazásával 24 napon át dializáltunk. A külső kamrákon át folytonos áramban desztillált vizet vezettünk (napi mennyiség 30–40 l), utolsó 4 napon a külső kamrákon átáramló víz különös gonddal tisztított, ammóniákat még nyomokban sem tartalmazó desztillált víz volt. A dialízis befejezése után nyert oldatot csökkentett nyomás alatt bepároltuk s a zselatinszerű színtelen maradékot néhány napig CaCl₂ felett vakuumexsiccátorban tartottuk, majd porítás után 35–40° között CaCl₂ és P₂O₅ felett 2 mm-es vakuumban súlyállandóságig kiszáritottuk; utóbbi művelet néhány hetet vett igénybe.

A fenti módon hosszas elektrodialízissel tisztított és súlyállandóságig szárított tokanyag teljes kémiai elemzését alábbiakban adjuk meg:

C	45.30	45.51* %
H	5.88	5.84* %
Összes N	10.24** %	
Amino N	0.50 %	
Hamu	0.60 %	
Egyenértékszám	139.9	

A tokanyag kémiai szerkezete.

Láttuk előbb, hogy a specifikus tokanyag különféle tisztítási eljárásokkal annyira tisztítható volt, hogy az így nyert készítményt már meglehetősen egységes anyagnak tekinthettük. Ezzel tulajdonképpen már a szerkezetkutatás egyik fontos feltétele is adva volt.

Már *Ivánovics* és *Erdős*¹³ a P-anyag tulajdonságait mérlegelve, nemkülönben figyelemmel kísérve bizonyos, a baktériumkémiából ismeretes analog rendeltetésű anyagok szerkezetét, felteszik a kérdést, vajjon a tokanyag felépítésében nem polyoxyaminosavak (aminocukorsavak) vesznek-e részt. Ennek a lehetőségnek eldöntése végett mindenekelőtt a halmozott hidroxilok jelenlétét igyekeztünk megállapítani. Bár igen sokféle acilezési módszert próbáltunk alkalmazni, mégsem sikerült az anyagból más tulajdonságú anyaghoz eljutnunk.

* Ólomkromáttal keverten égetve.

** Kjeldahl módszerrel.

Ebből arra kellett következtetnünk, hogy halmazott hidroxilokat az anyag semmi esetre sem tartalmazhat. Mivel egyébként az aminos-nitrogéntartalom elenyészően csekély, az aminoscsoport (vagy talán csoportok) acileződésétől az anyag tulajdonságainak (pl. oldékonyság) mélyreható változása alig várható.

A kémiai szerkezetbe messzemenő bepillantást a hidrolites lebontás eredménye nyújtott. *Ivánovics* és *Érdős*¹³ ily irányú kísérleteiből tulajdonképpen már nyilvánvalóvá vált, hogy a molekulaszervezet összetartó pillérei N-atomok, melyek a hidrolízis alkalmával NH_2 -csoportokká alakulnak; mivel ezzel párhuzamosan halad a serológiai aktivitás fokozatos eltűnése, bizonyos, hogy a hidrolites bomlás folyamán az egész molekulaszervezet mélyrehatóan megváltozik, sőt valószínűleg kisebb részekre esik szét. A mondottakra való tekintettel mindenekelőtt a sósavas hidrolízishez folyamodtunk, abban a reményben, hogy az NH_2 -csoportos hasadási termékek klórhidrátjaik alakjában kristályos állapotban lesznek nyerhetők. Ez a hidrolites lebontás meglepő eredményhez vezetett: a tokanyag szinte teljesen *d*(-)-glutaminsav-klórhidrátta alakult át, amint azt az alább részletezett kísérlet bizonyítja:

1·8 g vízmentes tokanyagot (*mesentericus*ból, elektrodialízissel nem tisztított) 20 cm³ 5 n sósavban oldottunk s az oldatot 2 órán át visszafolyó hűtő alkalmazásával főztük. Az oldat ritkított térben való bepárlása után visszamaradt kristálykását jéghideg tömény sósavval üvegszűrőre vittük s ugyancsak jéghideg tömény sósavval addig mostuk, míg a szüredék szintelenül nem csepegett le. A csaknem hófehér kristályterméket végül még alkohollal és alkohol-éter eleggyel leöblítettük, majd vákuummexsicátorban CaCl_2 és paraffin felett kiszáritottuk. Mennyisége 2·2 g (!) volt. Elemzéshez a következőképpen tisztítottuk meg: oldottuk forró, 0·5 % sósavat tartalmazó alkoholban, majd az oldathoz 2—3 térfogatrész étert adtunk. Ha a kristályok lassú leválásáról gondoskodunk, akkor e módszerrel hosszú, szintelen tűkhöz juthatunk, melyek megfelelő szárítás után 180° körül kezdődő zsugorodás mellett 202—203°-on bomlás közben olvadnak (lassú hevítés). Elemzés:

5·885 mg anyag: 7·08 mg CO_2 , 3·01 mg H_2O

10·16 mg anyag: 1·407 cm³ N_2 , 764 mm, 21 C° (van Slyke)

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ képletre számított C % 32·69, H % 5·49, $\text{NH}_2\text{—N}$ % 7·63

Talált értékek: C % 32·81, H % 5·79, $\text{NH}_2\text{—N}$ % 7·89

A talált adatok kétségtelenül egyeznek a *d*(-)-glutaminsavklórhidrát állandóival.¹⁵

Elkészítettük a *d*(-)-glutaminsavklórhidrátból a szabad *d*(-)-glutaminsavat is, éspedig egyrészt úgy, hogy a klórhidrát vizes oldatát fölös nátriumacetáttal hoztuk össze, másrészt úgy is, hogy a klórhidrát alkoholos oldatát huzamos ideig főztük. Mindkét esetben szabad glutaminsav válik ki, mely 20 %-os alkoholos oldatból jól kristályosítható. Az így nyert szintelen, fényes kristálylemezek lassú hevítés esetén 203—204°-on olvadnak. Elemzés:

¹⁵ *Fischer E.*, Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 245 (1899).

4.577 mg anyag: 6.88 mg CO_2 , 2.60 mg H_2O
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ képletre számított C % 40.80, H % 6.17

Talált értékek: C % 41.03, H % 6.37

$[\alpha]_D^{20} = -30.51$ (0.1016 g anyag \rightarrow 100 cm^3 0.1 n sósav).

A fenti kísérletet nemcsak a *bacillus mesentericus* specifikus anyagával végeztük el, hanem ugyanilyen hidrolites lebontásnak vetettük alá a lépfenebacillus tokanyagát is. Az eredmény itt is ugyanaz volt, amennyiben 0.5 g légszáraz, tisztított tokanyagból 0.5 g pro anal. tisztaságú $d(-)$ -glutaminsavklórhidrát volt nyerhető. Ez az eredmény már most véglegesen és kétségtelenül igazolja azt a főleg serologiai vizsgálatok alapján már előbb tett megállapítást (Ivánovics),¹² hogy a lépfenebacillus és *bacillus mesentericus* haptenje egy és ugyanazon anyag.

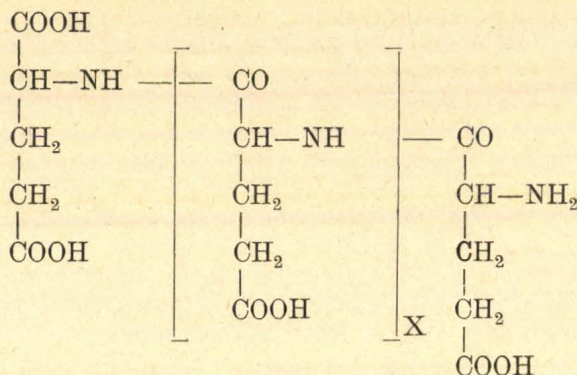
A hidrolites lebontás eredményéből a tokanyag kémiai szerkezetére vonatkozólag messzemenő következtetéseket tehetünk. A $d(-)$ -glutaminsav oly feltűnően nagy mennyiségben nyerhető ki, hogy alig gondolhatunk már a tokanyag még valamilyen más építőkomponensére. Későbbben látni fogjuk, hogy amennyiben a tokanyagot pusztán csak glutaminsavrésekből összetett komplexumnak tételezzük fel, a hidrolízis alkalmával kitermelt és elméletileg számított glutaminsavmennyiségek a kísérleti hibahatáron belül jó egyezést mutatnak. Valamely más aminosavvegyület (pl. aminosav) jelenlétét egyébként már az a tény is valószínűtlenné teszi, hogy a hidrolízis után nyert oldat szárazra párlásánál visszamaradt kristálytömeg egyneműnek mutatkozott. Mindezek dacára megkíséreltük más aminosavak felkutatását is. Így elsősorban a prolin érdekében bennünket éspedig két oknál fogva: 1. A prolin genetikussal összefüggésbe hozható a glutaminsavval; 2. A $d(+)$ -prolin, tehát a „természetellenes konfigurációjú“ prolin, Jacobs és Craig⁶ észlelete szerint egy élőszervezet termelte anyagban, az ergotiniben, mint építőkövet megtalálható.

A prolin felkutatására Bergmann¹⁶ azon módszerét alkalmaztuk, amellyel a zselatin savas hidrolizátumában a prolint kimutatnia sikerült. E célból 1 g légszáraz tokanyagot 11 cm^3 5 n sósavval 2 órán át golyós hűtő lombikban főztünk, majd az oldatot szárazra pároltuk. A kristályos maradékot tömény sósavból átkristályosítottuk; a termelt tiszta $d(-)$ -glutaminsavklórhidrát mennyisége 0.9 g volt. A sósavas anyalúgot szárazra pároltuk, a maradékot vízben oldva újra bepároltuk, majd 3 cm^3 hidegen telített nátriumacetátoldattal ismét bepároltuk. Ebben a maradékban glutaminsav mellett a prolinnak is ott kellene lennie, ha a hidrolites lebontásnál tényleg prolin is keletkezett. Mivel abs. alkohol főleg csak a prolint oldaná ki (kevés nátriumacetáttal együtt), a maradék abs. alkoholos kivonatát bepárlás után 15 cm^3 0.25 n sósavban oldottuk s ebben az oldatban kíséreltük meg a prolint kimutatni. E célból az oldathoz 1.5 g ammóniumrhodanilat¹⁶ 20 cm^3 metanolos oldatát adtuk s az elegyet 2 órán át jég közt állni hagytuk. A kivált lilás-vörös tüket szűrés után metanolban oldottuk s híg sósav hozzáadásával újra kiválásra

¹⁶ Bergmann M., Journ. of biol. Chem. 110, 471 (1935).

készítettük. Szárítás után a kristályok 198⁰-on olvadtak, míg a prolin-rhodanilat olvadáspontja *Bergmann* szerint 133—134⁰; az ammonium-rhodanilat olvadáspontja 201⁰, a nyert kristály és ammoniumrhodanilat keverékének olvadáspontja 200⁰, tehát depressziómentes. Ezek után nyilvánvaló, hogy a tokanyag lebontási termékei közt prolin nem található.

Láttuk, hogy a hidrolites lebontás egyetlen terméke a *d*(—)-glutaminsav volt. Ha már most figyelembe vesszük, hogy a tokanyag aminonitrogéntartalma az össznitrogéntartalomhoz képest elenyészően csekély, továbbá arra is tekintettel vagyunk, hogy a hidrolízis előrehaladtával az amino-nitrogén értéke fokozatos növekedést mutat, akkor nyilvánvalóvá válik, hogy a nagy molekulájú tokanyagban peptidkötéseknek kell lenniök. Vegyük még figyelembe azt is, hogy a tokanyagnak kifejezett savi jellege, kolloid karaktere és kiváló vízdékonysága van s ekkor most már a szerkezetre vonatkozólag csak az az egyetlen következtetés látszik jogosultnak, hogy a tokanyag egy nagy molekulású, *d*(—)-glutaminsavrészekből felépített polypeptid, melyet pl. a következő képlettel jellemezhetünk:



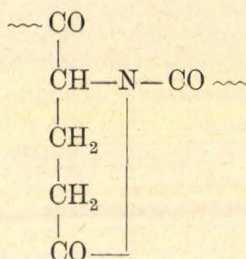
Tiszta tokanyag készítményünk elemzési adatai és kémiai tulajdonságai támogatják a feltételezett szerkezet helyességét. A képlet kifejezésre juttatja az anyag határozott savi jellegét és X nagy értéke esetén az amino-nitrogén elenyészően kicsiny értékét. A szerkezet végleges és minden részletében pontos tisztázásához természetesen még további vizsgálatokra van szükség. Így mindenekelőtt feleletre vár a kérdés, vajon a glutaminsavrészek kapcsolódása tényleg a fenti elv szerint történik-e, vagy pedig oly módon, hogy az aminocsoporttól távolabb fekvő COOH venne részt a peptidkötésben s a közelállású maradna szabadon; szóbajöhet természetesen a két kötési mód kombinációja is. Ezek mellett a kötési lehetőségek mellett persze még más kötési lehetőségekre is lehet gondolni, pl. láncelágazódásokra, melyek eredete a szabadon maradt COOH csoportokra vezethető vissza. (V. ö. az egyenértékszám kérdésével.) Mind e finomszerkezeti kérdések kutatása további vizsgálataink tárgyát képezi.

Egy másik fontos kérdés, amely a tokanyag kémiai szerkezetére vonatkozik, a molekulásúly kérdése, vagyis annak tisztázása,

hogy a molekula felépítésében hány glutaminsavréssz vesz részt. E kérdés tisztázásához némi támpontot nyújthatna az aminonitrogén és össznitrogén mennyiségi viszonya, illetőleg már maga az aminonitrogén értéke is. Ezek az adatok azonban csak az esetben volnának a molsúly meghatározás szolgálatába állíthatók, ha az anyag egységességéhez semmi kétség nem férhetne, vagyis ha az észlelt aminonitrogénérték valóban a tiszta tokanyag jellemzője volna s nem származhatna szennyező alkotórészekről. Elképzelhető u. i., hogy az anyag hosszas tisztítása közben igen kismértékű részleges lebontást szenvedhet, ami az aminonitrogén értékének erős megnövekedéséhez vezet. Hogy ez az elképzelés némileg jogos, azt bizonyítja az az észleletünk, hogy vízben tökéletesen oldódó készítmények hosszas dialízise és a nyert oldat bepárlása után olyan szárazanyagokhoz jutottunk el, melyek mindig igen kevés vízben oldhatatlan részt is tartalmaztak. De különösen szembeszökően mutatkozott ez a hamumentesítést célzó, igen hosszú elektrodialízis folyamán, amikor a vízben oldható tisztított tokanyag aminonitrogénje 0.2 %-ról 0.5 %-ra emelkedett. Mindezekről eltekintve az aminonitrogén értékét a molekulásúly meghatározás szempontjából egyedül irányító értékek már csak azért sem fogadhatjuk el, mivel a *van Slyke*-féle meghatározás pontossága ilyen kis mennyiségű aminonitrogénhez viszonyítottnál már nem kielégítő. Ha fenti ellenvetések dacára mégis feltételezzük, hogy az aminonitrogén talált értéke a tiszta és egységes tokanyag jellemzője, akkor a láncmolekula súlya 0.2 % aminonitrogén esetén kerekén 7000-nek adódik, míg 0.5 % aminonitrogén esetén kb. csak 2000 volna. Mivel a 0.5 %-os aminonitrogénértéket kizárólag a hosszas elektrodializált anyagnál találtuk, míg többi készítményeink mindig kb. 0.2 %-nak megfelelő értéket mutattak, inkább a 7000-es molekulásúlyt gondoljuk reális értékek. Ezek szerint tehát a tokanyag molekulája kb. 50 glutaminsavrésszből volna felépítve.

Közelebbi figyelmet érdemel a tokanyagnak — mint savnak — titrálással megállapított egyenértékszám. Súlyállandóságig szárított készítményeink egyenértékszámát alkoholos-vizes közegben, phenolphthalein indikátor jelenlétében melegen való titrálás alapján 147.7-nek, elektrodialízissel hosszasan tisztított anyagunk egyenértékszámát pedig 139.9-nek adódott. Ezzel szemben a feltételezett formula alapján kb. 7000-es molekulásúly figyelembevételével számított egyenértékszám kerekén 127. A számított egyenértékszám ugyan erősen függ a molekulásúlytól, helyesebben a láncközi glutaminsavrésszek (l. képletben: X) számától, de egy egyszerű számítással meggyőződhetünk arról, hogy a molekulásúly tekintetbe veendő nagyságrendje esetén az egyenértékszám a molekulásúly változásával már csak kis mértékben ingadozik, sőt a molekulásúly további növekedésével állandósul. Így pl. a dipeptidtől az oktapeptidig haladva a lekerékített egyenértékszámok a következő menetet mutatják: 92, 101, 107, 111, 113, 115, 117; 42 glutaminsavrésszből felépített polypeptid esetén (X = 40) az egyenértékszám 126.4, míg 52 glutaminsavrésszes polypeptidnél (X = 50) 126.9. Az egyenértékszám emelkedése X növekedésével lassan eléri a 129-es értéket s tovább még X rendkívül nagy értéke esetén sem változik, hanem a 129-es határértéknél állandósul, vagyis

egyenlővé lesz X-gyök egyenértékszámaival. Mindezekután nyilvánvaló, hogy a tokanyag kísérletileg megállapított egyenértékszáma el nem hanyagolhatóan nagyobb annál az értéknél, mely a képletből — a molekulasúlyt is figyelembe véve — kiadódik. Ha az anyag teljesen hamumentes és minden kétséget kizáróan egységes, tökéletesen tiszta volna, akkor a számított és talált egyenértékszám közt fennálló eltérésből már a finomabb molekulaszervezetre vonatkozólag vonhatnánk le következtetéseket. Bár elektrodialízissel sem sikerült az anyagot tökéletesen hamumentesíteniünk s így az elméletileg számított egyenértékszámot elérnünk, mégsem tarthatjuk kizártnak, hogy a hamualkatrészekon kívül más tényezők is ne játszanak közre az egyenértékszám-eltérésnél. Így mindenekelőtt arra lehetne gondolni, hogy az egyenértékszám nagyobb értékét a molekulában helyenként fellépő pyrrolidon-gyűrűk



is okozhatják; a pyrrolidon-gyűrűk képződésének kedvező térbeli feltételei minden esetre már a glutaminsavban is adva vannak, amit *Menozzi és Appiani*¹⁷ a pyrrolidonsavnak a glutaminsavból való előállításával kísérletileg már régen igazoltak.

Bár tudatában vagyunk annak, hogy az anyag elemzési adatai — tekintettel az anyag járulékos hamualkatrészeire, továbbá a hosszszas elektrodialízis alkalmával esetleg bekövetkezett kisfokú hidrolízisre — nem alkalmasak arra, hogy a feltételezett kémiai szerkezetet igazolják, mégis tanulságosnak tartjuk a következő összehasonlító táblázat áttekintését:

	Számított	Talált
C %	47.0	45.9
H %	5.4	5.7
Összes N %	11.0	10.3
Amino-N %	0.2	0.2
Egyenértékszám	140.0	139.2

E táblázat egybeveti a kísérletileg meghatározott és hamumentes anyagra átszámított elemzési adatokat azon formulából számítható adatokkal, melyet a következő szerkezeti elvek jellemeznek: a polypeptid 52 d(–)-glutaminsav láncszerű peptidkötésű rendszeréből áll, melyek közül 6 drb pyrrolidonkötésű részletet találunk; ezek szerint a 6879-es molekulasúlyal rendelkező vegyület 49 COOH-csoportot és 1 NH₂-csoportot tartalmaz. — Az adatok összehasonlításánál szándé-

¹⁷ *Menozzi és Appiani, Gazz. Chim. Ital.* 24, I. 373 (1894).

kosan vettük fel a 0.2 %-os aminonitrogén-értéket, mivel az elektrodializált anyag 0.5 %-os aminonitrogén-értékét — már előbb kifejtett véleményünkre való hivatkozással — nem tartjuk reálisnak.

Látjuk, a vonatkozó adatok eléggé jó megegyezést mutatnak. Hozzáfűzzük még ehhez, hogy a képlet alapján 1.8 g tiszta hamumentes tokanyagból 2.59 g glutaminsavklórhidrát volna elméletileg nyerhető; előbb közölt kísérletünk szerint 2.2 g-ot termeltünk. Jobb megegyezés az elkülönítési módszert figyelembe véve nem is várható.

A feltételezett szerkezettel kapcsolatban még egy fontos kérdést kell tisztáznunk, nevezetesen azt, hogyan egyeztethető össze a polypeptidjelleggel az, hogy az anyag nem ad biuretreakciót, holott *Schiff* szerint a biuretreakció éppen a peptidkötésre jellemző. Ezzel kapcsolatban utalhatunk *Bergmann* és *Zervas*, továbbá *Tomita*¹⁸ megállapítására, mely szerint peptidek és peptonok nem adnak feltétlenül pozitív biuretreakciót. A negatív biuretreakció tehát semmiképpen sem cáfolhatja a feltételezett szerkezeti elvet.

Fentiek összefoglalásaként mondhatjuk, hogy a lépfenebacillus-tokanyag kémiai szerkezetének végleges tisztázásához még további vizsgálatokra van szükség. E vizsgálatokat folyamatba helyeztük s főleg a részleges lebontás módszerével próbálunk a molekulaszervezetbe bepillantást nyerni. Erre vonatkozó vizsgálatainkkal egyidejűleg fizikai-kémiai módszerekkel is igyekszünk a molekulaszervezet kérdését véglegesen tisztázni. Annyi mindenesetre eddigi vizsgálataink alapján is kétségtelenül megállapítható, hogy a lépfenebacillus és *bacillus mesentericus* haptenje egy kizárólag *d*(-)-glutaminsavból felépített nagy molekulásúlyú polypeptid-típusú vegyület s úgy véljük, hogy ez a megállapításunk organikus és biokémiai szempontból is igen fontos, eltekintve ennek immunológiai jelentőségétől. E fontossággal kapcsolatban röviden két szempontot kell kiemelnünk: 1. A *d*(-)-glutaminsav természetes előfordulása eddig nem volt ismeretes, sőt megfigyelésünk előtt pusztán egyetlen egy aminosavnak, a prolinnak, találták meg *d*-konfigurációjú alakját is a természetben; 2. Egyetlenegy aminosavféleség molekuláiból felépített természetes polypeptidek eddig nem voltak ismeretesek.

Megállapításunkat egybevetve *Jacobs* és *Craig*⁶ említett megfigyelésével, *Kögl* és *Erxleben*⁸ levonják azt az elfogadható következtetést, hogy a természet olyan enzimeket is produkál, melyek *d*-konfigurációjú aminosavakat képesek peptidszerű vegyületekké összekapcsolni. Erre a fontos és új tételre támaszkodva jutnak el a rosszindulatú daganatok fehérjekonfigurációjának problémájához s végzik el hidrolites lebontási vizsgálataikat, melyek a bevezetésben már említett meglepő eredményhez vezettek. Vizsgálataik szerint a rákos daganatok fehérjeállományában éppen a glutaminsav racemizálódott az összes aminosavak közül a legszámottevőbb mértékben. Ez a meglepő megállapítás a rákkutatás biokémiai irányának egészen új alapot adott s bizonyára kiinduló pontja lesz sok új értékes megállapításnak.

Úgy véljük, hogy a lépfenebacillus tokanyagának kémiai szerkezete *Gruber* és *Futaki*,⁹ továbbá *Preis*¹⁰ megállapításait a lépfene-

¹⁸ *Bergmann M.* és *Zervas L.*, G. Klein: „Handbuch der Pflanzenanalyse“ (Wien 1933) III. 1. rész 307. old.

bacillus virulenciáját illetőleg elméletileg is elfogadhatóan értelmezni képes. A bevezető részben u. i. már röviden vázoltuk, hogy nevezett kutatók szerint a virulens lépfenetörzsek az élő szervezetben éppen azért képesek korlátlanul elszaporodni, mivel a bacillus testek olyan anyaggal tokolódnak körül, amelyre a szervezet védekező tevékenysége teljesen hatástalan. A tokanyag általunk megállapított kémiai szerkezete kézenfekvővé teszi a feltevést, hogy a tok — mint *d*-polypeptid — mindenekelőtt a szervezet proteolitikus enzimeivel szemben védheti meg a bacillustestet, mivel az eddig ismert proteolitikus enzimek *l*-proteinek, ill. *l*-polypeptidek bontására képesek csak. A tok tehát mint fermentellenálló pajzs megvédi a bacillustest proteolitikus enzimekkel szemben érzékeny centrumait.

A *d*(—)-glutaminsav egyszerű készítmódja.

A lépfenebacillus tokanyagának hidrolites lebontását *d*(—)-glutaminsavvá gyakorlatilag értékesíthetjük ezen aminosav előállításánál. Különösen biokémikusok körében keresett anyag a *d*(—)-glutaminsav *Euler*¹⁹ és munkatársainak nagyvonalu vizsgálatai óta, melyek a glutaminsavnak a szervezetben lejátszódó aminosavszintéziseknél és átalakulásoknál betöltött fontos szerepkörére világítottak rá. Ez az érdeklődés *Kögl* és *Erxleben*⁸ előbbiekben vázolt vizsgálatai óta még inkább fokozódott. Mivel a *d*(—)-glutaminsav készítése mindeddig csak a racemat elválasztása,²⁰ ill. a racemat *l*-komponensének *pennicillium glaucum*-mal való elemészése útján²¹ volt lehetséges, viszont ez az út — ha a két antipódot teljesen tisztán kívánjuk kinyerni — nehézkes és igen hosszadalmas, fontosnak tartottuk olyan eljárás kidolgozását, mellyel az egészségre ártalmatlan bacillus mesentericus hapténjéből lehetőleg egyszerű módon lehet *d*(—)-glutaminsavhoz eljutni.

2. sz. táblázat.

N-tápanyag	1 l tenyészetből kinyert <i>d</i> (—)-glutaminsav-HCl g	
	I.	II.
Karbamid	0·4	0·1
NH ₄ -lactát	0·5	0·2
NH ₄ -acetát	0·6	0·5
NH ₄ -nitrát	0·7	0·7
NH ₄ -oxalát	1·6	0·3
<i>l</i> -asparagin	0·8	1·1
<i>l</i> -glutaminsav	—	1·1

¹⁹ L. pl.: *Euler H.*, H. S. — Zeitschr. physiol. Chem. 254, 61 (1938).⁴

²⁰ *Fischer E.*, Ber. d. D. Chem. Ges. 32, 245 (1899); *Pringsheim, H. S.* — Zeitschr. physiol. Chem. 65, 102 (1911); *Ehrlich*, Biochem. Zeitschr. 63, 385 (1914.)

²¹ *Schulze és Bosshard, H. S.* — Zeitschr. physiol. Chem. 10, 143 (1886.)

Eljárásunk lényege az, hogy a megfelelő *mesentericus*-törzs (1. később) kulturájából a haptent rézsója alakjában kicsapjuk, majd a rézsót sósavas hidrolízisnek vetjük alá. A réznek H_2S -nel való leválasztása után a szüredék bepárlásakor olyan *d*(-)-glutaminsav-klórhidrát válik ki, mely egyszerű átkristályosítás után teljesen tiszta. Kísérletileg igyekeztünk a haptenképződés szempontjából legkedvezőbb N-forrást is megállapítani; bár az alant közölt 2. táblázat tanúsága szerint a kísérletek sok esetben nehezen reprodukálhatók, mégis megállapíthattuk, hogy *l*(-)-asparagin és *l*(+)-glutaminsav a legkedvezőbb N-tápanyagok.

Eljárásunk részletes leírását a következőkben adjuk meg:

A bacillustörzs kiválasztása. A *d*(-)-glutaminsavvá lebontható haptent képzéséhez alkalmas *bacillus mesentericus vulgatus* törzs tejből, utcaporból, szénából, szennyvízből stb. könnyen kitenyészthető. Némely nehézséget csak a törzs azonosítása okozhat, mivel a szakirodalomban az aerob, spórás bacillusok rendszerét illetően sok ellentmondást találunk. Ezt a nehézséget Ivánovics¹² egy előbbi dolgozatában már megvilágította s egyúttal rámutatott arra, hogy az általa I. csoportnak nevezett csoportba tartozó törzsek termelik az immun-specifikus tokanyagot a legdúsabban. Ugyane közleményben közölt ábra lényegesen megkönnyíti az alkalmas törzs azonosítását és utalást találunk a hosszabb tenyésztés következtében fejlődő variánsok lehetőségére is.

A táptalaj. A törzsoldat összetétele: 1 l vízre 2 g citromsav, 0.05 g ferriammoncitrat, 0.5 g $MgSO_4$, 0.5 g K_2HPO_4 és 20 g glicerin. Ehhez a törzsoldathoz adtuk esetenként a különféle N-tápanyagokat, és pedig *l*-asparaginból és *l*-glutaminsavból 4–4 g-ot, a többiekből 6 g-ot. Az így készült oldatok pH -ját ammóniákkal 7.4-re állítottuk be, majd 1 *l*-es Erlenneyer-lombikokba osztottuk szét 250 cm^3 -enként.

A haptent-rézsó készítése és lebontása glutaminsavvá. A táptalajt néhány csepp 2 napos bouillonleves-kultúrával beoltottuk, majd 7 napig 37°-on tartottuk. Ezután azbesztszűrőn (Seitz K. E.) leszűrve a tenyészetet, annak szüredékét literenként 50 cm^3 hidegen telített rézgálicoldattal elegyítettük. A specifikus anyag rézsója pelyhes, gyorsan ülepedő csapadék alakjában azonnal leválik. Dekantálás után az üledéket erősen centrifugáltuk, majd bőséges mennyiségű vízben iszapoltuk és újra centrifugáltuk. Az ily módon átmosott csapadékot most 20%-os sósavban vettük fel s az így nyert zavaros oldatot néhány óráig állni hagytuk; eközben kis mennyiségű vörösesbarna csapadék gyűlt össze, melyet centrifugálással különválasztottunk. A kristálytiszta, zöldeskék sósavas oldatot 2 órai főzés után kissé felhígítottuk, majd H_2S -t vezettünk belé. A szüredék bepárlása után a *d*(-)-glutaminsavklórhidrát szép kristályok alakjában volt nyerhető. A nyers termék rendszerint csaknem teljesen szintelen prizmákból áll, melyek bomlás közben 200–204°-on olvadnak. Az anyagot elemzéshez úgy tisztítottuk, hogy tömény vizes oldatába jég-hűtés mellett sósavgázt vezettünk, amikor is a klórhidrát szintelen, nagy prizmák alakjában kivált. A szárított tiszta anyag bomlás közben 209°-on olvad (gyors hevítés!). Elemzés:

4.610 mg anyag: 5.53 mg CO_2 , 2.38 mg H_2O
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ képletre számított C % 32.69, H % 5.49
 Talált értékek: C % 32.71, H % 5.80
 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30.6$ [0.7391 g anyag (azaz 0.5922 g szabad sav)
 10 cm^3 vizes oldatban: -1.78°]

*Fischer*²⁰ a forgatóképességet oly módon mérte, hogy a szabad glutaminsavat egyenértékű mennyiségű híg sósavban oldotta; ily módon a bemért glutaminsavra számítva $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30.05$ értéket állapított meg. Hogy az összehasonlítás lehetősége meglegyen, a bemért klórhidrátot glutaminsavra számítottuk át és ezt az értéket vettük a fajlagos forgatóképesség kiszámításánál figyelembe. A $d(-)$ -glutaminsavklórhidrát fajlagos forgatóképességének helyes értékéhez tulajdonképpen akkor jutunk el, ha a bemérést nem számítjuk át szabad glutaminsavra; ily módon $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -24.08$ értékhez jutunk.

A szabad savat a klórhidrát tömény vizes oldatából számított mennyiségű nátriumacetát hozzáadásával nyertük ki. A híg alkoholból átkristályosított termék bomlás közben 204–205°-on olvad (gyors hevítés!). Elemzés:

5.717 mg anyag: 8.56 mg CO_2 , 3.27 mg H_2O
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ képletre számított C % 40.80, H % 6.17
 Talált értékek: C % 40.82, H % 6.40

Über das natürliche Vorkommen des Polypeptids der $d(-)$ -Glutaminsäure. Die chemische Untersuchung der immunspezifischen Kapselsubstanz des Milzbrandbacillus.

Die Konstitutionserforschung der nativen Aminosäuren ergab, dass sie durchwegs *l*-Konfiguration besitzen (*E. Fischer*; *P. Karrer* u. a.). So wurde z. B. die Glutaminsäure als Baustein verschiedener Eiweissstoffe und auch anderer Naturstoffe bisher nur in ihrer *l*(+)-Form aufgefunden. Während *Jacobs* und *Craig* unlängst bekanntgaben, dass der hydrolytische Abbau von Ergotin *d*(+)-Prolin liefert, konnten wir nun feststellen, dass durch saure Hydrolyse aus der Milzbrandbacillenkapsel in reichlicher Menge $d(-)$ -Glutaminsäure entsteht. Es gelang uns auch die immunspezifische Kapselsubstanz aus Milzbrandbacillen abzutrennen und weitgehend zu reinigen. Dieselbe Substanz konnte viel leichter aus Kulturen verschiedener, der Mesentericus-Gruppe angehörender Sporenträger herausgewonnen werden. Sie liess sich über ihre schwerlöslichen Metallsalze und schliesslich durch eine andauernde Elektrodialyse in fast ganz reine Form bringen. Die so gewonnene Substanz ist amorph, gelatinartig, stark hygroskopisch; sie löst sich in Wasser sehr gut, reagiert stark sauer, ist optisch aktiv, enthält rund 10% Gesamtstickstoff und 0.2–0.5% Aminostickstoff. Durch saure Hydrolyse wurden aus 1.8 g Substanz 2.2 g $d(-)$ -Glutaminsäurechlorhydrat gewonnen. Zusammensetzung und Eigenschaften der Kapselsubstanz liessen darauf schliessen, dass sie eine aus $d(-)$ -Glutaminsäureresten aufgebaute, polypeptidartige, hochmolekulare Verbindung darstellt. Feinstrukturfragen konnten einstweilen nicht einwandfrei gelöst werden. — Es wurde die Wichtigkeit obiger Befunde diskutiert. — Da das Kupfersalz der Kapselsubstanz aus Mesentericus-Kulturen leicht zugänglich ist und durch saure Hydrolyse ebenfalls zu $d(-)$ -Glutaminsäure abgebaut werden kann, liess sich dieser Weg zur einfachen Darstellungsart der $d(-)$ -Glutaminsäure ausbauen. [Vgl. auch: *Naturw.* 25, 250 (1937); *Zeitschr. f. Immunitätsforsch.* 90, 304; 91, 175 (1937); 93, 119 (1938); H. S. — *Zeitschr. physiol. Chem.* 247, 281 (1937)].

V. Bruckner, G. Ivánovics und M. Kovács Oskolás.

Spasmolytikus hatású isochinolinbázisok szintézisére vonatkozó újabb vizsgálatok.

Néhány új megfordítható N—O-acylvándorlásról.

Vinkler Elemér és ifj. Bruckner Győző-től.

Közlemény a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészeti
Vegytani Intézetéből, Szeged. — Igazgató: *Dr. Szent-Györgyi Albert.*

Érk. 1939. IV. 8.

Ebben a folyóiratban *Bruckner* és munkatársai már többször beszámoltak azokról a vizsgálatokról, amelyeket a propenyl-láncu phenoléterek ψ nitrositjeivel végeztek el¹ és rámutattak többek között arra, hogy ezek a vegyületek preparative igen jól értékesíthetők. Így pl. sikerült a propenyl-láncu phenoléterek (I.) ψ -nitrositjeiből (II.) kiindulva jó termeléssel olyan 3-methyl-isochinolin-származékokat (pl. VIII.) készíteni,² melyek kiváló spasmolytikus hatással bírnak. E szintézisről áttekintést nyújt az alábbi vázlat, melyben az I—VIII. sz. képletek jelzik a kiindulási anyagot, végterméket és a közbúlsó termékeket.

A szintézis lényeges előnye az, hogy a különben nehezen kezelhető alkanolamin (VI.) elkülönítését mellőzi; e vegyület könnyen nyerhető és jól kristályosodó N-acetyl-származéka (V.) ugyanis önkéntes acetylvándorlás folytán nagy sebességgel képződik, ha a nitro-vegyület (III.) redukciójánál képződött O-acetylvegyület klórhidrátját (IV.) vizes oldatban szódaoldattal kezeljük. Kétségtelen, hogy itt egy megfordítható acylvándorlásról van szó, mert az N-acetyl-származék (V.) híg hideg sósav behatására — többé-kevésbé lassú oldódás közben — ismét az O-acetylvegyület klórhidrátjává (IV.) alakul át. Ezek a reakciók tulajdonképpen az acetylgyök laza kötéseire engednek következtetni. Valóban azt találtuk, hogy az acetylgyök már híg ásványi savakkal való enyhe melegítésre könnyen lehasítható. Ily módon nemcsak az O-acetylvegyületből (IV.), hanem az N-acetylvegyületből (V.) is el lehet jutni a megfelelő aryl-propanol-amin sójához (VI.). A savas hidrolízisnél nyert oldat mindkét esetben az aryl-propanol-amin sóját tartalmazza és savkloridokkal meg szódaoldattal kezelve az alkalmazott savkloridoknak megfelelő N-acylamino-propanol-származékokat (pl. VII.) szolgáltatja, melyek molekulánbelüli vízelvonással megfelelő isochinolinbázisokká (pl. VIII.) alakíthatók át.

Ha már most feltételezzük, hogy az előbb vázolt acetylvándorlás nem csupán az acetylgyökre korlátozott jelenség, hanem más savgyökökre is érvényes, úgy nyilvánvaló, hogy az előbb ismertetett isochinolin-szintézisnél a reakciósorrend változtatható aszerint, hogy a desacetylezést a nitro-észteren (III.) avagy az amino-észteren (IV.),

¹ *Bruckner*, Magyar Chemiai Folyóirat **40**, 47 (1934); **42**, 1 (1936); *Bruckner* és *Krámlí*, Magyar Chemiai Folyóirat **44**, 1 (1938).

² *Bruckner* és *Krámlí*, Magyar Chemiai Folyóirat **43**, 23 (1937); Journ. f. prakt. Chem. **145**, 291 (1936); *Bruckner* és *Fodor*, Ber. d. D. Chem. Ges. **71**, 541 (1938); V. ö. még: *Vinkler Elemér*, „Tanulmányok egy új isochinolin-szintézishez.“ Bölcsészdoktori értekezés. Szeged, 1935.

ill. közvetve V.) végezzük-e el. Amennyiben a savgyökáthelyeződés általános érvényű, akkor a nitro-észter (III.) desacetylezése útján nyert nitro-alkohol (IX.) acylezésével olyan észtereket (X.) nyernénk, amelyek redukált termékei lúgos közegben a VII. típusú N-acyl-származékokká, tehát a VIII. típusú isochinolinek közvetlen kiindulási anyagaivá, alakulnának át.

Az előbb vázolt reakcióút tulajdonképpen egyszerűsítését jelentené az isochinolin-szintézisnek az esetben, ha sikerülne a megfelelő nitrositet (II.) az acetylező bontással analog módon, közvetlenül más acylgyököket bevive, X. típusú aryl-nitro-propanol-észterre átalakítani, vagyis röviden szólva: ha sikerülne a nitrositek *acetylező* bontását *acylező* bontássá általánosítani. Arra a kérdésre, hogy ez a folyamat kísérletileg megvalósítható-e, egyelőre még nem tudunk biztos feleletet adni, mivel erre vonatkozó kísérleteinket még nem zártuk le. Jelen dolgozatunkban csak azon vizsgálatainkról számolunk be, melyek az általunk vizsgált aryl-amino-propanol-származékoknál az acyl-vándorlás általános érvényének igazolására vonatkoznak és ezzel egyúttal az isochinolin-szintézis reakciósorrendjének fent említett változtathatóságát is igazolják.

Az acylvándorlás általánosságát a VII. típusú származékoknál következőképpen sikerült bebizonyítanunk: A methyl-isoeugenol ψ -nitrositjéből (II; Ar = 3.4-dimethoxy-phenyl-) acetylező bontással nyert α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -nitro-propanol-acetátot (III; Ar = mint előbb) egy előbb ismertetett eljárásunkkal³ α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -nitro-propanollá (IX; Ar = mint előbb) alakítottuk át, majd ezt piridines közegben különféle savkloridokkal (benzoyl-, anisoyl-, veratroyl-, phenylacetyl-klorid) vittük reakcióba. Ily módon eljutottunk a X. típusú nitroészterekhez, melyek alacsony olvadáspontu, rosszul vagy egyáltalában nem kristályosodó vegyületeknek bizonyultak. Ha e termékeket minden további tisztítás nélkül elektrolitesen redukáljuk és a redukció befejezése után a katoliton szódával lúgosítjuk, akkor eljutunk a jól kristályosodó, VII. típusú jelzett N-acyl-származékokhoz. Ezek a vegyületek az aryl-amino-propanol acylezésével nyert megfelelő termékekkel⁴ teljesen megegyeztek.

Nemcsak az O \rightarrow N, hanem az ezzel ellentett N \rightarrow O irányú savgyökáthelyeződés lehetőségét is sikerült a VII. típusú vegyületeknél igazolnunk. Akárcsak az analog acetylszármazéknál (V.) ezeknél a vegyületeknél is híg, hideg sósav hatására a savgyök a N-ről az O-re vándorol, amely folyamat látható jele a vegyület fokozatos oldódása (amin-klórhidrát képződése!).

Nyilvánvaló tehát, hogy az acylgyökök vándorlási készsége a gyök mineműségétől függetlenül fennáll. Mégis a savgyök természete szerint számottevő fokozatbeli különbségek észlelhetők a vándorlás sebességét illetően. Ha ugyanis az egyes finoman porított, vízben gyakorlatilag oldhatatlan acylaminekből 5—5 cg-ot 10—10 cm³ 2N-sósavval leöntve gyakori rázogatós közben szobahőmérsékleten állni hagyunk, akkor a benzoyl-származék (VII; R = phenyl-) töké-

³ Bruckner és Vinkler, Journ. f. prakt. Chem. **142**, 286 (1935).

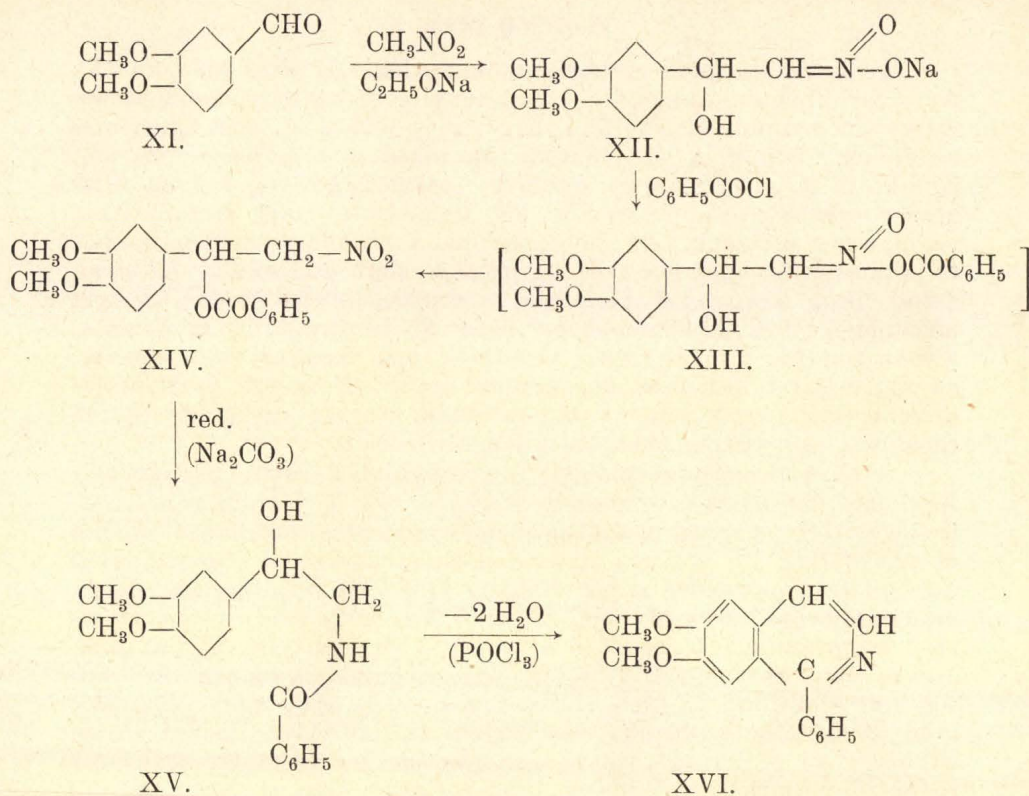
⁴ Bruckner és Fodor, Ber. d. D. Chem. Ges. **71**, 545 és 546 (1938).

letes oldódása kb. 4 hét alatt következik be, míg az anisoyl- (VII; $R=4$ -methoxy-phenyl-) és veratroyl-származékból (VII; $R=3.4$ -dimethoxy-phenyl-) még 4 hét elmultával is tekintélyes hányadrész oldatlanul marad vissza jelezve, hogy az utóbbi két esetben az acylvándorlás jóval lassabban megy végbe. Összehasonlítás végett még megemlítjük, hogy az analog acetyl-származék (V; $Ar=3.4$ -dimethoxy-phenyl-) fent megadott körülmények között 3 perc alatt oldódik fel, amiből következik, hogy az acetylgyök a benzoylgyöknél is számottevően nagyobb sebességgel helyeződik át. Bár kétségtelen, hogy e kísérleteknél az acylaminek bármily csekélyfokú vízdékonysága sem volna figyelmen kívül hagyható, mégis úgy gondoljuk, hogy az oldódási sebességek az $O \rightarrow N$ -irányú acylvándorlás sebességével nagyjából arányban állnak, mert pusztán elméleti megfontolások alapján is az észlelt különbségek egyenesen várhatók voltak. Ha t. i. a savgyökáthelyeződés készségét molekulánbelüli közömbösítési törekvésnek tekintjük,⁵ akkor nyilvánvaló, hogy e folyamat sebessége elsősorban is a vándorló gyök jellemerősségének függvénye lesz; emellett nagyon valószínű, hogy e sebesség kialakulásánál a gyöksúlynak is szerepe van. — Külön figyelemre méltó, hogy az $O \rightarrow N$ -irányú acylvándorlás lényegesen nagyobb sebességgel történik, mint az $N \rightarrow O$ -irányú. A kétféle irányú vándorlásban mutatkozó sebességbeli különbségek tették tulajdonképpen lehetővé az isochinolin-szintézis reakciósorrendjének ismertetett változtatását.

A most tárgyalt isochinolin-szintézis záró lépése már ismert, mert a reakciók sorrendjében módosított új reakcióút utolsó lépése egyezik előbbi dolgozatunkban közölt szintézisünk záró lépésével. Eppen ezért megelégedtünk a megfelelő acylaminek (VII.) elkészítésével; csak az 1-benzyl-3-methyl-6.7-dimethoxy-isochinolin (VIII; $R=\text{benzyl}$ -) állítottuk újra elő, és pedig azért, mivel a megfelelő acylamint (VII; $R=\text{benzyl}$ -) nem tudtuk elemzéshez megfelelően tisztá állapotba hozni; utóbbiból készített isochinolin minden nehézség nélkül azonosítható volt.

Ezekután önként adódik a kérdés, nem volna-e célszerű a 3-methyl-isochinolinek előállításánál értékesített acylvándorlás mintájára olyan szintézist kidolgozni, mely a 3. helyzetben methylcsoportot nem tartalmazó isochinolinekhez, pl. magához a papaverinhez vezet. E szintézis gyakorlati előnye az volna, hogy a *Rosenmund*-féle eljárással⁶ könnyen nyerhető α -aryl- β -nitro-aethanolok redukcióját a szintézis egy későbbi fázisába lehetne elodázni; így a redukciós termék az állandó és jól kristályosodó acylamin volna, mely közvetlenül isochinolinná kondenzálható. Fenti kérdés tisztázása céljából az α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -nitro-aethanolból kiindulva végeztünk kísérleteket. Dacára annak, hogy a különféle nitro-aethanol-észterek rendkívül rosszul kristályosodnak, mégis sikerült a szintézis elvi lehetőségét bebizonyítanunk, vagyis isochinolinhez jutnunk. A közbülső termékek rossz kristályosodási készsége miatt azonban a szintézis ezen útja gyakorlatilag alig volna járható. Egyébként e szintézis menetét a következőkben foglaljuk röviden össze:

⁵ *Bruckner*, Ann. d. Chem. 518, 232 (1935).



2. Képlettáblázat.

Veratrumaldehydet (XI.) *Rosenmund*⁶ szerint nitrometánnal nátrium-aethylat jelenlétében az α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -nitro-aethanolnak megfelelő ψ -sav nátriumsó-jává (XII.) alakítottuk át. Nem lett volna célszerű e ψ -sav nátriumsó-jából a nitro-aethanol-származékot savval felszabadítani s ezt azután acylezni, mivel az acylezésnél alkalmazott piridin hatására a nitro-aethanol-származék vízvesztéssel 3.4-dimethoxy- ω -nitro-styrollá alakult volna át. Ezt elkerülendő megkíséreltük mindjárt a ψ -sav nátriumsó-ját savkloriddal (benzoylklorid) reakcióba vinni. Feltételeztük emellett, hogy az elsődlegesen képződő vegyes savanhidrid (XIII.) acylvándorlás folytán a nitroalkohol észterévé (XIV.) fog átrendeződni. Valóban ennek a reakciónak kellett bekövetkeznie, mert a nem kristályosítható nyers reakciótermék a további feldolgozás folyamán a XII. típusú nitro-propanol-származékokkal analog módon viselkedett: az elektrolites redukciónál nyert katolit lúgosítása után képződött olajos termék (XV.) molekulánbelüli vízelvonással isochinolinbázist (XVI.) szolgáltatott. Ez utóbbit pikrátja alakjában választottuk le és *Rosenmund*⁷ más úton nyert termékével azonosnak találtuk.

⁶ *Rosenmund*, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 1049 (1913).

⁷ *Rosenmund*, *Nothnagel* és *Riesenfeld*, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 397 (1927).

Kísérleti rész.

α -(3.4-dimethoxi-phenyl)- α -benzoyloxi- β -nitro-propan (X;
 Ar=3.4-dimethoxi-phenyl-; R=phenyl-). 2.4 g α -(3.4-dimethoxi-phenyl)- β -nitro-propanolt³ (IX; Ar=mint előbb) 5 cm³ vízmentes piridinben oldunk s az oldathoz apránként 1.5 g benzoylkloridot adunk. A kristálytömeggé dermedt reakciókeveréket 1 napi állás után éterrel hígítjuk és először híg kénsavval, majd szódaoldattal, végül vízzel átrázzuk. Az éteres kivonatot vízmentes nátriumsulfáttal való szárítás után csökkentett nyomás alatt bepároljuk. A nitroészter sűrűn folyó, zöld színű olaj alakjában marad vissza, melyet piridinmentesítés céljából néhány órán át kénsavas vákuumexsiccatorban tartunk. Kristályosítási kísérletek nem vezettek eredményhez; az olaj 2 havi állás után megdermedt ugyan, de az így nyert sárgás prizmák sem voltak újra kristályosíthatók. — Az anyag azonosítása redukciós termékének elemzése útján történt.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- α -anisoyloxi- β -nitro-propan (X;
 Ar=mint fent; R=4-methoxy-phenyl-). 2.4 g nitropropanol-származékot (IX; Ar=mint előbb) 5 cm³ vízmentes piridinben oldunk és az oldathoz 1.8 g tiszta anissavból thionylkloriddal frissen készült anisoylklorid olvadékát adjuk. Néhány órai állás után a reakcióelegy kristálytömeggé dermed; ezt 25 cm³ híg kénsavval való elegyítés után kloroformmal átrázzuk s a nyert kivonatot először híg kénsavval, majd szódaoldattal, végül vízzel átrázzuk. A nátriumsulfáttal szárított kloroformos oldat csökkentett nyomás alatt való bepárolása után a nitroészter olivzöld, sűrűnfolyós olaj alakjában marad vissza. Termelés 4.1 g. Kristályosítani nem sikerült. — A termék azonosítása redukciós termékének elemzése útján történt.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- α -veratroxyloxi- β -nitropropan (X;
 Ar=mint fent; R=3.4-dimethoxi-phenyl-). 2 g nitro-propanol-származékot (IX; Ar=mint előbb) 5 cm³ vízmentes piridinben oldunk és az oldathoz 2 g tiszta veratrumsavból thionylkloriddal frissen készült veratroylklorid olvadékát adjuk. A zöldes, kristálykiválást mutató reakcióelegyet egy napi állás után 25 cm³ híg kénsavval elegyítjük és kloroformmal átrázzuk. A híg kénsavval, szódaoldattal és vízzel mosott kivonatot nátriumsulfáttal való szárítás után csökkentett nyomás alatt bepároljuk. A nitroészter sűrűnfolyós, zöld színű olaj alakjában marad vissza, mely néhány hónapi állás után radiálisan elrendeződő kristálytűk tömegévé dermed meg. Termelés 3.3 g. Elemzéshez megfelelő tisztaságú terméket nem sikerült nyerni. A termék azonosítása redukciós származékának elemzése útján történt.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- α -phenacetyloxi- β -nitro-propan (X;
 Ar=mint fent; R=benzyl-). 2.4 g nitro-propanol-származékot (IX; Ar=mint előbb) 3 cm³ vízmentes piridin és 5 cm³ kloroform elegyében oldunk s az oldathoz jégchűtés közben apránként 1.7 g frissen desztillált phenyl-acetylklorid 6 cm³ kloroformmal készült oldatát adjuk. 1 napi jégszekrényben való állás után a reakcióelegyet kloroformmal hígítjuk majd híg kénsavval, szódaoldattal és vízzel átrázzuk. A kloroformos kivonatot nátriumsulfáttal való szárítás után csökkentett nyomás alatt bepárolva a nitroészter sárga olaj

alakjában marad vissza, melyet tovább tisztítani nem sikerült. Azonosítása a redukciós származékából nyert isochinolinbázis segítségével történt.

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -benzoylamino-propanol (VII; R = phenyl-). 2.9 g nyers nitro-propanol-észtert (X; Ar = mint fent, R = phenyl-) előbbi dolgozatainkban megadott módon^{1,8} elektrolitesen redukálunk. Katolit: 2.9 g nitrovegyület, 80 cm³ alkohol, 40 cm³ jégcet és 5 cm³ tömény sósav; Anolyt: 20 %-os kénsav. Katód: forgó ólomhenger, melynek felületét használat előtt tiszta elektrolit-ólommal vonjuk be. Anód: ólomlemez. Áramsűrűség: 0.07 Amp/cm². Hőfok: 50–60°. Árammennyiség: az elméletileg szükséges 4-szerese. A redukciós termék elkülönítése: a katolitet 5 g nátriumacetát telített vizes oldatának hozzáadása után csökkentett nyomás alatt, 50°-ot meg nem haladó fürdőhőmérsékleten, kb. 30 cm³-nyire bepároljuk, vízzel kissé felhígítjuk, majd szódával meglúgosítjuk. Pelyhes-kristályos csapadékkiválás indul meg, mely jeges hűtésre néhány órán belül befejeződik. Szűrünk, vízzel mosunk és szobahőmérsékleten, csökkentett nyomáson CaCl₂ felett szárítunk. Hozam 1.4 g száraz kristálypor. A nyers terméket csontszén alkalmazásával először vizes metanolból, majd benzolból kristályosítjuk át. A tiszta termék 136°-on olvadó szintelen tüket képez. Más úton nyert termékkel⁴ azonosnak bizonyult (keverék olvadáspontja).

4.896 mg anyag: 12.257 mg CO₂, 2.936 mg H₂O

C₁₈H₂₁O₄N Számított %: C 68.53 H 6.72

Talált % : C 68.28 H 6.71

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -anisoylamino-propanol (VII; R = 4-methoxy-phenyl-). 2.5 g nyers nitro-propanol-észtert (X; Ar = mint fent; R = 4-methoxy-phenyl-) 120 cm³ alkohol, 40 cm³ jégcet és 5 cm³ tömény sósav elegyében oldunk és fentiekben részletezett módon elektrolitesen redukálunk. A nátriumacetát hozzáadása után bepárolt, majd vízzel hígított katolitból szódával való lúgosításra a reakciótermék rövid állás után megdermedő olaj alakjában válik ki. Vizes metanolból szintelen tűk alakjában kristályosodik. Olvadáspontja 137°. Más úton nyert termékkel⁴ azonosnak bizonyult (keverék olvadáspontja).

4.444 mg anyag: 10.777 mg CO₂, 2.73 mg H₂O

C₁₉H₂₃O₅N Számított %: C 66.05 H 6.72

Talált % : C 66.14 H 6.87

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -veratroylamino-propanol (VII; R = 3.4 dimethoxy-phenyl-). 3 g nyers nitro-propanol-észtert (X; Ar = mint fent; R = Ar) 100 cm³ alkohol, 30 cm³ jégcet és 5 cm³ tömény sósav elegyében oldunk és a fent megadott módon elektrolitesen redukálunk. A katolit szokásos feldolgozása alkalmával szódával való lúgosításra a redukciós termék pelyhes kristályok alakjában csapódik ki. A vízzel jól átmosott nyers terméket szárítás után benzolból kristályosítjuk. Szintelen, finom tűk. Olvadáspont 155–156°. Más úton nyert termékkel⁴ azonos (keverék olvadáspontja).

⁸ V. ö. még: Bruckner, Krámlí és Vinkler, Acta Chem. Min. et Phys. Univ. Szeged. VI. 145 (1938).

5.350 mg anyag : 12.45 mg CO₂, 3.11 mg H₂O
 C₂₀H₂₅O₆N Számított %: C 63.97 H 6.72
 Talált % : C 63.37 H 6.50

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -phenylacetyl-amino-propanol (VII; R = benzyl-). 4 g nyers nitro-propanol-észtert (X; Ar = mint fent; R = benzyl-) 100 cm³ alkohol, 30 cm³ jégecet és 4 cm³ tömény sósav elegyében oldunk és a fent megadott módon elektrolitesen redukálunk. A bepárolt katólit szódával való kezelésekor kivált olajos redukciós terméket kloroformmal oldjuk ki. A kivonatot vízmentes nátriumsulfáttal való szárítás után csökkentett nyomás alatt bepároljuk. Ily módon olajat nyertünk, melyet kristályosítani nem sikerült. A termék azonosítása a belőle vízelvonással nyert isochinolinbázis azonosítása útján történt.

1-Benzyl-3-metil-6.7-dimethoxy-isochinolin (VIII; R = benzyl-). 1 g nyers, olajos α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -phenylacetyl-amino-propanolt (VII; R = benzyl-) 10 cm³ foszforpentakloriddal tisztított xylolban oldunk s 1 cm³ foszforoxikloridot elegyítve hozzá glicerinfürdőn 10 percig enyhe forrásban tartunk. A sötétbarna oldatot ezután kevés vízzel, majd híg sósavval kirázzuk. Az egyesített sósavas kivonatokat csontszénnel derítjük, majd jég-hűtés közben tömény nátronlúggal meglúgosítjuk. Az isochinolinbázis fehér csapadék alakjában válik le, melyet lecentrifugálunk és kétszer ismételt sav-lúg-átcsapás után csontszén alkalmazásával vizes metanolból kristályosítunk. Hosszú, selyemfényű, kristályvíztartalmú tűk, melyek kristályvizüket légritkított térben 65°-on tökéletesen elvesztik. Olvadáspont 104°. Más úton nyert termékkel⁴ olvadáspontdepressziót nem ad, tehát azzal azonos.

Aci- α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -nitro-aethanol-nátrium (XII.) 12 g veratrumaldehid (XI.) és 4.8 g nitrometánt 10 cm³ abs. alkoholban oldunk s az oldatot erélyes hűtés közben 4.5 g nátriumból készült, abs. alkohollal 90 cm-re hígított alkoholos nátriumetilát-oldathoz csepegtetjük. Az így nyert kristálypépet gyorsan szűrjük és abs. alkohollal addig mossuk, míg a mosófolyadék szintelenül csepeg le. Ezután a terméket kevés abs. éterrel átöblítjük, majd szobahőfokon légritkított térben kiszárítjuk. Fehér kristálypor; levegőn sárgulás közben gyorsan bomlik. Minden további tisztítás nélkül tovább feldolgozható.

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- α -benzoyloxi- β -nitro-etán (XIV.) 10 g nátriumsót (XII.) 40 cm³ szárított kloroformban szuszpendálunk, majd erélyes kavarás közben apránként 6.4 g benzoyl-klorid 10 cm³ kloroformmal készült oldatát csepegtetjük hozzá. 1 napi állás után a kivált konyhasót (2 g) leszűrjük, a szüredéket szódaoldattal mossuk, vízmentes nátriumsulfáttal szárítjuk, végül csökkentett nyomás alatt bepároljuk. Vörösbarna, sűrűfolyós olaj marad vissza, mely nem kristályosítható. Hozam 8.5 g.

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -benzoylamino-aethanol (XV.) és 1-Phenyl-6.7-dimethoxy-isochinolin (XVI.). 20.5 g nyers, olajos nitro-aethanol-észtert (XIV.) 120 cm³ alkohol, 30 cm³ jégecet és 3 cm³ tömény sósav elegyében oldunk és a szokásos módon elektrolitesen

redukálunk. A bepárolt katolit szódával való kezelésekor kivált sötétbarna olajat (nyers XV.) foszforpentakloriddal előzőleg tisztított toluollal rázzuk ki. Az így nyert toluolos oldatot (50 cm³) frissen kihevített nátriumszulfáttal szárítjuk, majd 3 cm³ foszforoxiklorid hozzáadása után 40 percig enyhén forraljuk. A reakcióelegyet lehűlés után először kevés vízzel, majd meleg híg sósavval ismételtlen kirázzuk s az egyesített kivonatokat jégűtés közben NaOH-dal megűgösítjuk. Az így nyert olajos, barnás terméket többszörös sav-lűgűtesapással és csontszenes derítéssel tisztítjuk. Az utoljára nyert sósavas oldatból pikrinsavoldattal leválasztható az isochinolinbázis (XVI.) pikrátja, mely vízből való átkristályosítás után 250⁰-on olvad. A *Rosenmund* és munkatársai⁷ által más úton nyert termékkel oldadáspontdepressio nem volt észlelhető. Termelés igen gyenge.

* * *

Dr. Kovács Oskolás Margit kollégánknak e helyen is hálás köszönetet mondunk a mikroanalízisek elvégzéséért.

Neuere Untersuchungen über die Synthese von spasmolytisch wirksamen Isochinolinbasen.

Neue Fälle der umkehrbaren Acylwanderung vom Sauerstoff an den Stickstoff.

Die von *Bruckner* u. Mitarbeiter^{2,3} ausgearbeitete Synthese von spasmolytisch wirksamen 3-Methylisochinolininen liess sich in ihrer Reaktionsreihenfolge abändern. Das aus Methyl-isoegenol- ψ -nitrosit (II.) durch acetylierende Zersetzung gewonnene Aryl-nitro-propanol-acetat (III.) konnte nämlich in guter Ausbeute zum Aryl-nitro-propanol (IX.) verseift werden³; letzteres konnte man mittels Säurechloriden (u. zwar Benzoyl-, Anisoyl-, Veratroyl- u. Phenacetylchlorid) zu den Nitroestern (Typ. X.) umsetzen. Die öligen, schlecht krystallisierenden Nitroester lieferten durch elektrolytische Reduktion und darauf folgende Alkalisierung des Katholyts Acylamine vom Typ. VII., also Substanzen, die durch intramolekularen Wasserentzug in Isochinolinbasen vom Typ. VIII. übergehen. — Durch diese Synthese wurde zugleich bewiesen, dass sich die umkehrbare N-O-Acylverschiebung nicht bloss auf die Acetylgruppe beschränkt, sondern unabhängig vom Säureradikal allgemeine Geltung hat. — [Näheres siehe: Journ. f. prakt. Chem. **151**, 17—24 (1938)].

Gestützt auf die früheren Beobachtungen wurde auch die Durchführung einer analogen Synthese von in Stellung 3 unmethylierten Isochinolininen versucht. Zu diesem Zwecke wurde die durch *Rosenmund*⁶ bereits beschriebene Natriumverbindung des Aryl-nitro-aethanols (XII.) mittels Benzoylchlorid — vermutlich über das unbeständige Anhydrid (XIII.) — zum Benzoyl-ester (XIV.) umgesetzt. Letztere Substanz lieferte durch elektrolytische Reduktion und darauf folgende Alkalisierung des Katholyts das N-Benzoylamino-aethanolderivat (XV.), das durch Behandlung mittels Phosphoroxychlorid in die entsprechende Isochinolinbase (XVI.) übergeht. Da die untersuchten Nitroester (X. u. XIV.) schlecht oder garnicht krystallisieren und auch die Ausbeuten sehr unbefriedigend sind, ist der neue Reaktionsweg keinesfalls dem früher beschriebenen² vorzuziehen.

E. Vinkler und V. Bruckner.

Elektrolitréz réztartalmának meghatározása.

Hertelendi László-tól.

Érk. 1939. XII 4.

Az elektrolitréz laboratóriumi értékelése igen nehéz feladat. Az elektrolitréz u. i. rendkívül tiszta ipari termék, réztartalma 99.95—99.99% között mozog. A csekély szennyezések viszont nagyon sokfélék lehetnek. A szennyezések sokfélesége és csekély volta miatt meghatározásuk nagyon hosszadalmas, időtrábló munka. Ép ezért az értékelést gyakran nem is kémiai eljárásokkal, hanem ellenállás-meghatározással végzik.¹ E módszer nehézsége az ellenállás mérésére alkalmas pontos méretű huzal elkészítése. Magának a réztartalomnak a meghatározása néhány század %-nyi idegen anyag mellett túlságosan bizonytalan.

Köztudomású, hogy az elektrolízises rézmeghatározás egyike a legpontosabb analitikai eljárásoknak; egy teljesen tiszta rézkészítmény réztartalmát elektrolízissel a mérési pontosság határáig meghatározhatjuk. Ezért lehetségesnek tűnt, hogy az elektrolízises rézmeghatározás egyes mozzanatainak kritikai felülvizsgálásával és a bizonytalanságra okot adó részletek módosításával az eljárás pontosságát az elektrolit-réz meghatározásánál megkivánt pontosságra tudjuk fokozni. Ezt a feladatot a MÁV-laboratórium fémosztályán sikerült megoldanunk és az elektrolízises rézmeghatározás pontosságát annyira fokoznunk, hogy 100.00% Cu esetén a bizonytalanság kisebb mint 0.01%.

Ha ugyanis 100.00% rézből 0.01%-nyi pontossággal akarjuk a rezet meghatározni, akkor 1 gramm bemérésnél csak 0.1 milligrammnál kisebb hibát szabad elkövetnünk. Miután az előzetes kísérletek szerint ezt a pontosságot biztosan betartani nem lehet, 10 gramm vizsgálendő anyagot elektrolizálunk. Így 1 milligramm maximális hibát követhetünk el.

Az elektrolizálandó réz nagy mennyisége miatt — de a keverés és a meleg elektrolízis egyéb hibalehetősége miatt is — nem kevert, hideg, lassú rézelektrolízist választunk.² A lehetséges szennyezések:³ Pb, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Mn, Ag, (Au), Bi, As, Sb, Sn, Si, Se, Te, S, P, O, sokfélesége miatt kénsav-salétromsavas oldatot elektrolizálunk. Az elektrolízishez Winkler-féle platina elektródpárt használunk. A feloldást és az elektrolízist ugyanabban az edényben végezzük, hogy az átmosás hibalehetőségét is kiküszöböljük.

¹ Pl. a német szabvány is ezt írja elő; DIN, 1708, Blatt 1.

² A Classen: Quantitative Analyse durch Electrolyse. 143—159. o. — Dr. A. Fischer—Dr. A. Schleicher: Elektroanalytische Schnellmethoden. 276—303. o. U. i. a részletes irodalom összefoglalása. — Berl—Lunge: Chemisch Technische Untersuchungsmethoden II. 2. 904—987. o.

³ Berl—Lunge; idézett műve II. 2. kötet 1221. o. — Ulmann: Enzyklopädie der technischen Chemie 7. kötet. — Dr. P. Siebe: Kupfer 8. o. — Két elektrolit-réz elemzési adatai Siebe könyvéből (8. o.): USA-ból származó wire bars réz: Cu: 99.96%, Ag: 0.0027%, As: 0.0006%, Bi: 0.0000%, Fe: 0.0023%, Ni: 0.0030%, O: 0.0191%, Pb: 0.0024%, Sb: 0.0000%, Sn: —, Se + Te: 0.0000%, Zn: 0.0000%, S: 0.0026%. USA-ból származó wire bars réz: Cu: 99.95%, Ag: 0.0018%, As: 0.0000%, Bi: 0.0000%, Fe: 0.0038%, Ni: 0.0028%, O: 0.0315%, Pb: 0.0010%, Sb: 0.0009%, Sn: —, Se + Te: 0.0026%, Zn: 0.0000%, S: 0.0026%.

Mérés, feloldás, elektrolízis.

A bemérésnél a súlyok kalibrálását elkerüljük a következő módon: A Winkler-elektrod katódjával milligrammnyi pontossáig azonos súlyú bemérőcsónakot készítünk (a csónak lehet fémből és így könnyen leszerelhetünk róla annyit, hogy súlya a katódéval megegyezzek). 10 grammnál pár tized grammal több rezet mérünk be, úgy azonban, hogy pár milligramm súlycsökkenés majd a légszippantásos mérleg milligrammskáláján mutatkozzék (illetve nem légszippantásos mérlegnél a lovas elmozdításával állítjuk helyre az egyensúlyt), anélkül, hogy a súlyokat meg kellene változtatnunk. A várható néhány milligramm súlycsökkenést (1 milligramm súlycsökkenés közelítőleg 0.01 % szennyezésnek felel meg) így ugyanazon súlyokkal mérjük.

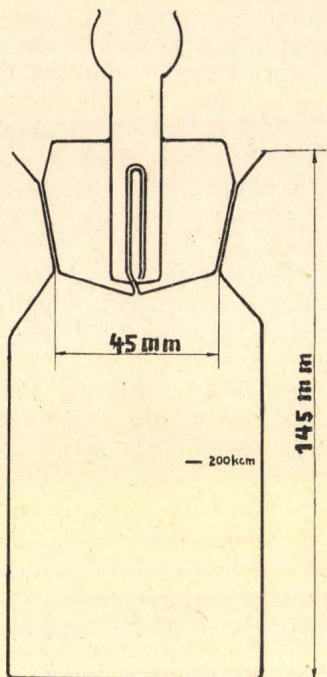
A lemért rezet óraüveggel lefedett főzőpohárban veszteség nélkül feloldani nem lehet. A távozó nitrozus gázok mindig ragadnak magukkal folyadékcseppecskéket. A veszteség ugyanolyan savelegy esetén a feloldás gyorsaságától és az alkalmazott edénytől függ, mint ezt az 1. táblázatból látjuk.

1. Táblázat.

A feloldás módja	Bemért Cu	Talált Cu	H i á n y	
			g	%
300-as hengerpohárban óraüveggel lefedve erős forralással gyorsan oldva	10.2930	10.2790	0.0140	0.13
U. a. edényben óvatosan vízfürdőn melegítve nagyon lassan oldva	10.5511	10.5428	0.0083	0.08
Magas (245 mm és 45 mm) kémcsőszerű edényben erős melegítéssel gyorsan oldva	10.2737	10.2668	0.0069	0.07
U. a. edényben vízfürdőn való óvatos melegítéssel, lassan oldva	10.3112	10.3108	0.0004	0.004

Ezért a feloldásra az első ábrán bemutatott edényt használjuk. Az edény *K. Wagenmann*-tól¹ leírt edény módosított formája. Miután az elektrolízist is ebben az edényben végezzük, méretei a Winkler-katódhoz igazodnak. Szája (45 mm) olyan, hogy a katódot kényelmesen ki- és betehessük, magassága (145 mm), hogy az elektródnak az edényből kiálló részét-még éppen befoghassuk az állványba; az edény alsó része a jénai 400 cm³-es főzőpohár méreteivel egyezik. Az edénybe söpörjük a mérőcsónakból az anyagot, ráöntjük az oldósavat (összetételét l. alább) és azonnal rátesszük az edény szájára

¹ Berl-Lunge idézett műve II. 2. kötet 1175. o.



a rácsiszolt felzetet, természetesen előzőleg vízzel félig megtöltve a felzet kis gázmosóját és a csiszolat fölötti vályúba a gázmentes zárás biztosítása végett vizet öntünk. Az oldás hamarosan megindul; amint kissé alábbhagy, kis lánggal melegítjük, hogy állandóan élénken folytatódjék. Az oldás után a nitrogénoxidok elűzése miatt rövid ideig melegítjük az oldatot, aztán lehűtjük. A gázmosóból a víz az edénybe folyik. A gázmosót néhányszor átöblítjük, azután a felzetet levesszük. A vályúban volt víz az edény falát végig mossa. A felzet belső részét és az edény falát még bemossuk, aztán az edénybe a 200 cm^3 -t jelző jelig vizet öntünk és az elektrolízist megkezdjük. Az elektródokat úgy kell befogni, hogy az anód alsó vége pár milliméterrel a katód alsó pereme alá érjen, tehát az anód érintse az edény fenekét s a katód pár milliméterrel az edény feneké felett legyen. Az edény méretei olyanok, hogy a 200 cm^3 elektrolit épp elfüdi a katódot. Az edény száját kettévágott óraüveggel lefedjük. A cellán 0·8 A erős-

ségű áramot vezetünk keresztül éjjelen át. Másnap az óraüvegre és az edény falára tapadt cseppecskéket kb. 20 cm^3 vízzel bemossuk és ezt a mosást 1—1 óra múlva kétszer megismételjük. Igen csekély Cu az első bemosás után még hozzáválhat a katódnak újonnan az elektrolytbe merült részére, de a második és harmadik hozzáöblítésre nem. A mosásokkal $160\text{—}170\text{ cm}^3$ -re emelkedett az elektrolit mennyisége. A harmadik bemosás után 1 órával az elektrolízist megszakítjuk. E célból a cellát lesüllyesztjük és gyors mozdulattal egy 300 cm^3 -es hengerpohárral cseréljük ki, amelyben néhány csepp salétromsav és kénsavval megsavanyított desztillált víz van. Negyed óra múlva ezt a poharat is eltávolítjuk: a poharat lesüllyesztjük, miközben a katódra vizet öntünk; a katódot gyorsan kiszabadítjuk az állványból és bőségesen lemossuk desztillált vízzel, alkoholba mártjuk és 120° -ra felfűtött szárítószekrénybe tartva forgatjuk a megszáradásig. Az elektród levétele és lemosása 20—30 másodpercig tart, a szárítószekrényben 1— $1\frac{1}{2}$ perc alatt tökéletesen megszárad. A mérleg mellett negyed óráig állni hagyjuk, azután mérjük.

Az elektrolízis megszakításakor az elektrolit leszivornyázása fölösleges. Ha már gyakorlatunk van, akkor a savanyú vízben való tovább elektrolizálás is felesleges. Az elektrolízis után a felhígított és a salétromsavban megszegényedett oldat a katód rézbevonatát rövid idő alatt nem támadja meg. A második táblázatból látjuk, hogy ilyen töménységű savkeverékben 15—20 másodpercig nyugodtan állhat az elektród, mert mérhető oldódás nem következik be. Ennyi

idő alatt pedig az áram megszakítása pillanatától a teljes lemosásig eljuthatunk.

2. Táblázat.

A rézbevonatos katód ugyanolyan töménységű savba mártva mint amilyen az elek- trolízis végén a cellában van:	A katód súlya a bemártás		Súlycsökkenés	
	előtt	után	g	%
5 másodpercig	25·8690	25·8690	—	—
10 "	25·8690	25·8689	0·0001	0·001
15 "	25·8689	25·8690	—	—
20 "	25·8690	25·8691	—	—
25 "	25·8691	25·8687	0·0004	0·004
30 "	25·8687	25·8680	0·0007	0·007

Annak megállapítására, hogy a rövid melegítés a szárításhoz elegendő-e és a bevonat nem zárt-e magába nehezebben elhajtható vizet, le mérés után dugóval lezárt és hőmérővel ellátott főzőpohárban 130°-on melegítettem 1 óra hosszat, mosott és szárított nitrogénáramban. Ez a művelet azonban további súlycsökkenést nem okozott.

A sav töménysége; az idegen ionok hatása.

A szennyezések sokfélesége miatt a savtöménység megválasztása nehéz. Némelyik fém leválásának megakadályozására a nagy, másokénak a kisebb savkoncentráció kedvező. Előzetes kísérleteink szerint erősebben kénsavas és kevésbé salétromsavas közeg: 50 cm³ 1·20 fajsúlyú salétromsav és 8 cm³ tömény kénsav keverékét találtuk legmegfelelőbbnek. 10 g Cu feloldásához kb. 68 cm³ 1·20 fajsúlyú salétromsav kellene, de kénsav jelenlétében jóval kevesebb is elég. A feloldás után az oldatot 200 cm³-re hígítjuk és ebben a közegben 0·8 A áramerősséget állandóan tartva elektrolizálunk. Így — tekintve, hogy az elektrolízis kb. 24 óráig tart — mintegy 19 Aó. áramot vezetünk keresztül, majdnem 60 %-kal többet, mint az elméleti szükséglet (kb. 12 Aó.), de az elektrolízis e gyenge erőltetése az elég nagy savkoncentráció és különösen a Cu leválását gátló ionok (Fe⁺⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺) jelenléte miatt szükséges is. A cella belső ellenállása olyan, hogy a 0·8 A áramerősség mellett az elektródok közti feszültségkülönbség 2·3—2·6 V, tehát eléri a hidrogénnek a rézen való túlfeszültségét. A közeg azonban elég NO₃[—] dús, úgy hogy a nagyobb feszültség ellenére sem következik be hidrogén leválás (a NO₃[—] → NH₃-á történő redukciós potenciálja kisebb, mint a hidrogén leválása, ezért ez előbb következik be) és így a fémbevonat szivacsossá válását sikerült elkerülni.

A 3. táblázat adatai az eljárás kellő pontosságáról tanuskodnak. A katódra leválasztott rézet igen hosszú és a katód átmérőjénél valamivel nagyobb átmérőjű kémcsőszerű, óraüveggel lefedett edényben vízfürdőben való igen óvatos melegítéssel feloldottam (ezt az oldást

nem lehetett az előbb ismertetett oldóedényben végezni, mert abban 58 cm^3 sav a hálónak csak az alsó részét éri, ha pedig az egész hálót elfedő mennyiségűre hígítjuk, az alacsony savkoncentráció miatt az oldás túl lassú) az elektrolizáló edénybe mostam és elektrolizáltam. Ezt a műveletet egymásután 5—5-ször megismételve egyetlen esetben sem volt a veszteség 0.9 milligramm (0.009 %) fölött, pedig itt a gondatlan feloldás és az átmosás hibalehetősége is fennállt.

3. Táblázat.

Bemért réz	Talált réz	Veszteség	
		mg	%
10.3112	10.3103	0.9	0.009
10.3103	10.3100	0.3	0.003
10.3100	10.3098	0.2	0.002
10.3098	10.3095	0.3	0.003
10.3095	10.3086	0.9	0.009
10.3101	10.3093	0.8	0.008
10.3093	10.3090	0.3	0.003
10.3090	10.3083	0.7	0.007
10.3083	10.3078	0.5	0.005
10.3078	10.3076	0.2	0.002

A szennyezések zavaró hatásának kivizsgálása úgy történt, hogy a hálóra elektrolizált rezet (az előbb említett edényben) feloldottam, de az oldósavhoz a kívánt idegen fém oldatát adtam. A „szennyezések” készítésére Merck pro analysi, vagy purissimum fémeket vagy azok szulfátját, vagy nitrátját használtam. Ha fémből indultam ki, akkor előbb salétromsavban, vagy kénsavban feloldtam. Az ismert töménységű oldatból bürettával mértem le a kívánt mennyiséget. Miután az egyes szennyezések ezred, ill. század százalék rendűek, ilyen és ennél nagyobb mennyiségben adagoltam az idegen fémeket. E vizsgálatok eredményeit a 4. táblázat tartalmazza.

A szennyezések olyan mennyiségei, amelyekre számíthatunk egy esetben sem zavarták a meghatározást. Az ólom 0.2 %-nyi mennyiségben részben a katódra válik (az alacsony HNO_3 koncentráció miatt) de ilyen mennyiségben nem szokott jelen lenni. Az Fe, Ni, Co rézleválását gátló hatása látszik ugyan, de még a megkívánt hibahatár alatt marad. Az As viselkedésének kivizsgálására 3 és 5 értékű As-t használtam (kevés NH_3 -ban oldott As_2O_3 , ill. As_2O_5 alakjában) miután a 3 értékű másként viselkedik mint az 5 értékű és nem bizonyos, hogy a cellában az anód körüli erős oxidációs és a katód körüli erős redukciós hatás következtében milyen alakban van jelen. Bár sok (50 % körüli) As jelenlétében csak 1.9 V maximális feszültség betartása óv az As leválásától¹ mégis az erős kénsavas közegben a csekély As a magasabb feszültség mellett sem vált le.

¹ Freudenberg: Z. f. physik. Chemie 12. (1893), 117.

4. Táblázat.

Az adagolt szennyezés	Aszennyezés mennyisége		Bemért Cu	Talált Cu	Eltérés	
	g	‰			mg	‰
Pb	0·0002	0·002	10·3076	10·3071	—0·5	0·005
	0·002	0·02	10·3073	10·3068	—0·5	0·005
	0·008	0·08	10·3068	10·3066	—0·2	0·002
	0·02	0·2	10·3086	10·3108	+2·2	+0·022
Fe	0·001	0·01	10·3032	10·3023	—0·9	0·009
	0·01	0·1	10·3066	10·3057	—0·9	0·009
Ni	0·005	0·05	10·3021	10·3012	—0·9	0·009
Co	0·005	0·05	10·2761	10·2752	—0·9	0·009
Cd	0·003	0·03	10·2924	10·2920	—0·4	0·004
	0·01	0·1	10·2920	10·2912	—0·8	0·008
Zn	0·005	0·05	10·2776	10·2769	—0·7	0·007
	0·01	0·1	10·2769	10·2761	—0·8	0·008
Mn	0·003	0·03	10·2905	10·2899	—0·6	0·006
As ^V	0·005	0·05	10·2946	10·2943	—0·3	0·003
As ^{III}	0·005	0·05	10·2668	10·2660	—0·8	0·008
Sb	0·003	0·03	10·2740	10·2738	—0·2	0·002
	0·01	0·1	10·2656	10·2653	—0·3	0·003
Sn	0·002	0·02	10·2751	10·2743	—0·8	0·008
SiO ₂	0·006	0·06	10·3330	10·3328	—0·2	0·002
Bi	0·0005	0·005	10·3308	10·3305	—0·3	0·003
	0·001	0·01	10·3311	10·3308	—0·3	0·003
Se	0·0005	0·005	10·5405	10·5403	—0·2	0·002
	0·001	0·01	10·5403	10·5402	—0·1	0·001
Te	0·0005	0·005	10·2899	10·2896	—0·3	0·003
	0·001	0·01	10·2896	10·2895	—0·1	0·001
P	0·001	0·01	10·2840	10·2835	—0·5	0·005

Lehet, hogy a HNO_3 -as közegben 5 értékűvé oxidálódik s így a leválás veszélye nem is áll fenn.² Az Sn és Sb ilyen kis mennyiségben biztosan elkülönül. Az Si vizsgálatokor Merck-féle SiO_2 -t adtam az oldósavhoz annak megállapítására, hogy mechanikai zárvány alakjában nem szennyezi-e a bevonatot. Az elválasztás szempontjából a legkényesebb szennyezés a Bi, Te és a Se. A Bi az alkalmazott savkoncentráció mellett — legalább is részben — oxid alakjában az anódra válik. 0.01%-nyi mennyiségben a rézbevonatot gyengén szürkére színezi, valószínűleg nyomokban le is válik, a hiba azonban a megkívánt érték alatt marad. Ha a vizsgálandó rézben véletlenül Pb is van, a leválás meggátlása még biztosabb.³ A Se és a Te 0.005%-nyi mennyiségben észrevehető hibát nem okoz; 0.01%-nyi mennyiségben gyengén szürkére színezi a katódot. Valószínű, hogy az elektrolízis vége felé nyomokban leválik. A foszfort foszforsav alakjában adtam az oldathoz, de — mint ez várható is volt — jelenléte nem okoz hibát. A lehetséges szennyezések közül az O és a S zavaró hatása kizárt.

Az elektrolízises eljárással a Cu leválasztásakor nem kerülhetjük el az Au és Ag leválását, ezeket tehát a rézzel együtt mérjük. Szerencsére azonban az Au igen ritka, az Ag viszont egyike a könnyen meghatározható szennyezéseknek. Így ha az Ag-tartalmat külön meg is határozzuk, az elektrolitréz laboratóriumi vizsgálatát egy elektrolízisre és egy Ag meghatározásra korlátoztuk.⁴

Determination of the Cu % in electrolytic copper.

The author worked out a method for the determination of the Cu % in industrial copper products of high purity such as electrolytic copper. If the purity of the metal is 100.00% the error is less than 0.01%. 10 gramms of the metal to be examined will be dissolved in the apparatus shown on figure 1. in an acid mixture of 50 c. c. HNO_3 (specific gravity 1.20) and 8 c. c. H_2SO_4 (concentrated). After the dissolution the upper part of the beaker will be removed, the solution will be diluted to 200 c. c. and the electrolysis carried out in the same beaker, for 24 hours by platinum Winkler electrodes with a current intensity of 0.8 A. Every detail of the prescription must be followed with great accuracy. The author found, that following elements do not disturb the process: Pb, Fe, Ni, Co, Cd, Zn, Mn, As, Sb, Sn, Si, Bi, Se, Te, P, in a quantity 0.005%—0.01%.

L. Hertelendi.

² Classen idézett műve 239. o. Hollard és Bertiaux munkája.

³ Classen idézett műve 265. o. Hollard és Bertiaux munkája.

⁴ Az amerikai ASTM szabvány (American Society for Testing Materials) némely rézfajtában elektrolízises rézmeghatározást ír elő, de ilyenkor a Cu + Ag összegét számítja réznek.

Készülék folyadékok dielektromos állandójának mérésére.

Tarnóczy Tamás-tól.

Érk. 1939. IX. 15.

Bizonyos kémiai és biológiai vizsgálatok céljaira szükséges olyan dielektromos állandót (ϵ) mérő készülék, mely elegendő pontossága mellett olcsó, gyors és könnyen kezelhető. Különösen olyan esetekben szükséges ez, mikor több anyag dielektromos viselkedését hasonlítjuk össze, vagy az anyagok időbeli változása alatt akarjuk az ϵ változását regisztrálni.

Dielektromos állandó mérésére vonatkozó újabb módszerek lényegében három nagy csoportra vezethetők vissza, a híd-, a rezonancia- és a lebegési módszerre. Ezen módszerek részletes leírása nem célunk; különben *Blüh* egy referátumában megtalálható,¹ ugyanott részletes irodalmi felsorolás is van 1926-ig. Az azóta megjelent cikkek szerzői közül legkevesebb alkalmazza a hídmodszert, mint pl. *Smyth* és *Morgan*,² legtöbb pedig a rezonanciát. Az utóbbi részletes leírása pl. *Mazée*³ és *Piekara*,⁴ ezen folyóiratban *Goll*⁵ dolgozataiban. A hídmodszert úgy látszik azért szorul lassan a háttérbe, mert nem elegendő a pontossága és a vezetőképesség okozta zavarok is itt hatnak leginkább. Elég sok közlemény foglalkozik a lebegési módszerrel is: ezen elv alapján épült a jelenleg ismertetendő készülék. A módszerek előnyeit és hátrányait figyelembe véve céljainknak ez felel meg legjobban; bár erős elektrolitok mérésére ezt sem alkalmazhatjuk, mert a fellépő dielektromos veszteségek elhangolódást okoznak, mint erről később lesz szó. Különböző szerzők kompenzációval⁶ és egyéb módszerekkel próbálják a vezetőképesség okozta hibát csökkenteni, mások igen rövid hullámhosszon (72 cm) dolgoznak⁷; bár a fellépő dielektromos veszteségek éppen rövidhullámon nagyobbak. A dielektromos veszteség a mérések folyamán nem küszöbölhető ki teljesen, s így többé-kevésbé meghamisítja az eredményt. Az erre vonatkozó irodalom alapján még nem tekinthető tisztázottnak a kérdés elmélete.⁸

A hídmodszernak hibája még a híd szélei felé a mérés pontosságának csökkenése, a rezonanciamódszer megbízhatóságát pedig csökkenti a bármilyen laza csatolásnál is fellépő elhúzási jelenség (*Zieherscheinung*) és az árnyékolási problémák is lényeges kísérleti nehézséget jelentenek, mérőműszerek alkalmazása pedig meglehetősen megdrágítja a készüléket. Erre nincs a lebegési módszer alkalmazásánál szükség, mert a hangfrekvenciás lebegést telefonkagylóval észlelhetjük. A lebegéssel dolgozó készülékeknél is vigyázni kell

¹ O. Blüh, Phys. Zs. 27 (1926) 266.

² Smyth and Morgan, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 1547.

³ Mazée, Phys. Zs. 36 (1935) 177.

⁴ Piekara, Phys. Zs. 37 (1936) 624.

⁵ Goll, Magy. Chem. Foly. 43 (1936) 79.

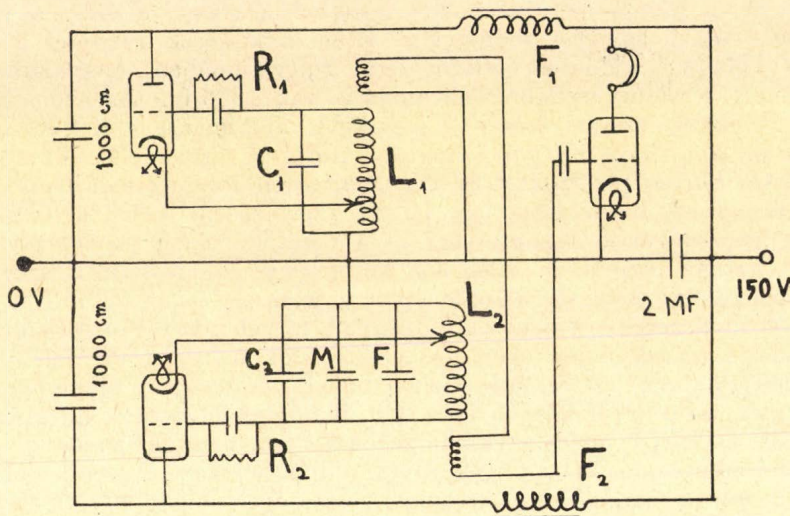
⁶ v. ö. Blüh i. referátuma.

⁷ Linhart, Zs. für Phys. Chem. B. 38 (1938) 23.

⁸ v. ö. Falkenhagen, Elektrolyte. Leipzig, 1932.

néhány körülményre a mérés pontosságának szempontjából; igen fontos pl. a frekvenciaállandóság, melynek eléréséhez mechanikus szilárdság, termikus egyensúly és a felhasznált feszültségek állandósága szükséges. Lényeges továbbá, hogy a mérőkondenzátor kapacitásváltozása az elfordulásnak lineáris függvénye legyen, maga a mérő- és folyadékkondenzátor mechanikailag precíz kivitelű és hőmérsékleti behatásoktól teljesen független maradjon. Ezen körülményekre a most leírandó készülék építésénél igen gondosan ügyeltem.

A készülék három részből áll, a két egymástól függetlenül dolgozó és egymásra nem ható rezgőkörből és az egyenirányító audionból. Elvi kapcsolását az 1. ábra, felépítését a 2. ábra mutatja. A kapcsolási rajzon a fűtővezetéseket szokáshoz híven nem tüntettem



1. ábra.

fel, ugyanis közvetett fűtésű csöveknél (Tungsram AC2 triódákat használtam) a katód az izzószáltól független és csak az játszik szerepet a kapcsolásban. A rajz nagyjából követi a képen látható elhelyezést, tehát az 1. rezgőkör a képen az állótekerceses és a 2. az alsó fekvőtekerceses rész. Az 1. oscillátor állandó frekvenciával dolgozik kb. 300 m-en. Adatai: F_1 a szokásos rövidhullámú fojtótekeres, melynek a blokkokkal együtt szűrőszerepe van, R_1 a rácskomplexum, ahol a levezető ellenállás értéke kritikus (kb. 5—20.000 Ω) L_1 és C_1 pedig a rezgőkör oscillátortekercse, ill. kondenzátora. Ennél a rezgőkörnél a kondenzátor természetesen fix. A második rezgőkör adatai teljesen hasonlóak, csak itt a rezgőkörben egy forgókondenzátor van és ezzel párhuzamosan kapcsolva M precíziós mérő és F folyadékkondenzátor. A rezgőkörök nagy réztekerceiről a nagyfrekvenciás rezgéseket laza csatolással (a lámpaaljzatra csévélts kis tekercsek) vettem le és audionnal egyenirányítottam, mint ezt azelőtt is tették.⁹

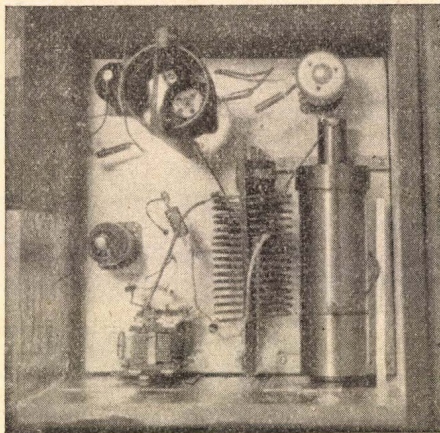
⁹ Pl. L. Meyer, Zs. für Phys. Chem. B 8 (1930) 27.

Az audion rácskörébe a két nagyfrequenciás rezgés „különbségi hangja” juthat csak be a jól megválasztott rácskondenzátoron keresztül. Ha a két nagyfrekvencia elég közeli, a keletkezett lükte-tések (lebegések) frekvenciája a hallható hangok tartományába esik. Ezt a hangot az egyenirányító anódkörében hallgatóval észlelhetjük.

A különleges szempontokat illetve a következő megjegyzéseket tehetjük. Az egymásra hatás elkerülése céljából az oscillátortekercsek egymásra merőlegesen állanak. Nem kaptam jobb eredményt árnyékolással sem, amely azonkívül az energiából is sokat elvesz. A frekvenciák stabilitása természetesen kristályvezérlés esetén volna a legnagyobb, ennek keresztülvitele azonban ugyanis csak az 1. körnél lehetséges, mert a másikat hangolni kell. Csak az egyik kör stabilá tételének pedig semmi értelme. Ezért inkább ugyanazt a kapcsolást alkalmaztam mindkét körnél: az ú. n. elektroncsatolást, mely a leggyakrabban használt Hartley kapcsolat egy módosításának tekinthető és különösen amerikai amatőrök használják. Stabilitása igen nagy, úgy hogy kívánalmainknak teljesen megfelel. Ugyanezen cél érdekében a két kör felépítése szimmetrikus, vagyis az esetleges feszültségingadozások mindkét körben ugyanolyan irányú és nagyságú eltolódásokat hoznak létre és így a különbségi hang azonos marad. A készülék zárt és szellőzőnyílásokkal ellátott doboza elég nagyfokú termikus egyensúlyt is biztosít, amely szintén a frekvencia állandóságának előmozdítására szolgál. A kézkapacitás hatásának elkerülése céljából a kondenzátorok külső fegyverzete mindig földelt és a doboz homlok-oldalát is földelt fémburkolattal láttam el belülről.

Lényeges szerepet játszik a készülékben a mérő- és folyadékkondenzátor. Az előbbi egy igen nagy mechanikai szilárdságú (1. a képen), az itt szereplő hőhatásoktól tökéletesen független és jól árnyékoló hengerkondenzátor. Szalay disszertációjában¹⁰ egy hasonlóan részletes leírást adja. Méretei és szerkezete természetesen nem teljesen egyeznek. Fontos tulajdonsága az említett lineáritás, ugyanis mint látni fogjuk, ennél a hengerkondenzátornál az elforgatás szigorúan arányos ($\varepsilon - 1$)-gyel.

A folyadékkondenzátor úgy készült, hogy a kémcsőbe öntött folyadékba egyszerűen bemártható. A lényeges anyagkimélésen kívül a mérés ezzel határozottan meg is gyorsul, mert az összes mérendő folyadékot előre kitölthetjük (3. ábra). A folyadékkondenzátort két nemesebb fémből (pl. nikkel, wolfram) készült lap alkotja a négy

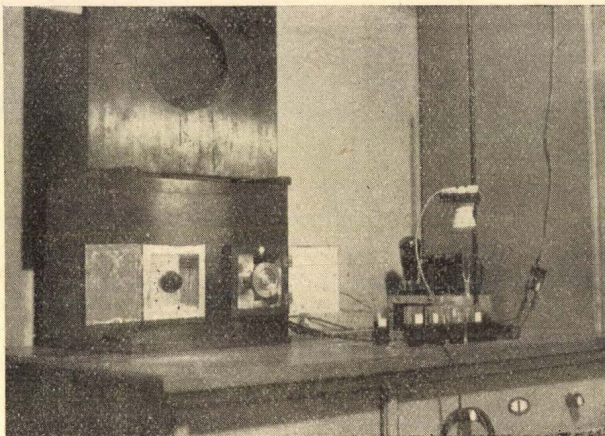


2. ábra.

¹⁰ Szalay S. Gázkeverékek dielektromos viselkedése. Bp. 1932. 17—20.

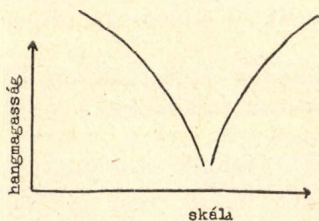
sarkában kvarcgyönggyel összefogva. A kvarcgyöngy nem közvetlenül a lapokhoz, hanem az azokhoz hegesztett wolframszálhoz csatlakozik; más megoldás nem volt megfelelő. Többféle kapacitású folyadékkondenzátort készítettem, ezek normál edisonfoglatba vannak forrasztva és így cserélhetők aszerint, hogy milyen mérési határig akarunk dolgozni. ($\epsilon = 1-5$; $1-20$; $1-100$.) Ennek a kondenzátornak a kapacitása nem független a hőmérséklettől, mert nem készíthető elég vastag lapokból. Ezért mindig azonos hőmérsékleten végeztem a méréseket.

A készülék bekapcsolása után kb. fél órával hőmérsékleti egyensúlyba kerül, ekkor a 2. oscillátor forgókondenzátorával úgy változ-



3. ábra.

tatjuk a frekvenciát, hogy az a fix oscillátor közelébe kerüljön. Ekkor az audionkörben az $n_1 - n_2 = n$ frekvenciakülönbséget, mint határozott hangmagasságu füttyöt halljuk. Magasságának finomabb szabályozása a mérőkondenzátor segítségével történik: tárcsáját egyik irányba forgatva a hang magassága állandóan csökken, elér egy éles minimumot, majd ismét emelkedni kezd (4. ábra). A C_2 forgókondenzátor állandó beállítása mellett ez a minimum, vagyis ahol a fütty egy pillanatra elhallgat, mindig megkereshető és ha közben egyéb kapacitásváltozás nem történt, a skálának ugyanazon helyén található. Megjegyzendő, hogy lebegés áll elő a 2. oscillátor egyes felhangjainál



4. ábra.

is, tehát pl. 150 m-en, stb. Ez azonban nem okoz zavart, mert a mérőkondenzátor teljes kapacitásváltozása is jóval kisebb, mint amennyi az alaphang és az első felhang közti kapacitáskülönbség.

Ha most a folyadékkondenzátort a mérendő dielektromos állandójú folyadékba mártjuk, kapacitása az előbbi c -vel szemben $\epsilon \cdot c$ lesz. Ha már $\epsilon = 2$ -nél magasabb dielektromos állandójú anyagokat

mérünk, a levegő és vákuum közötti különbség elhanyagolható. Tehát felírhatjuk az egyensúlyi helyzet (a hang pillanatnyi elhallgatása) feltételét levegőben és anyagban

$$C_1 = C_2 + c + C_M$$

$$C_1 = C_2 + \varepsilon \cdot c + C'_M$$

ahol C'_M a mérőkondenzátor kapacitása a visszaállított egyensúlyi helyzetben. Ebből a két egyenletből pedig

$$(\varepsilon - 1) \cdot c = C_M - C'_M$$

vagyis

$$\varepsilon - 1 = \frac{C_M - C'_M}{c}$$

Mivel pedig M kapacitása az elforgatással arányos, a kapacitáskülönbségek helyett az elforgatás mértékét írhatjuk, azaz $\varepsilon - 1 = k \cdot E$, ahol E az elforgatás skálaegységeiben kifejezve, az arányossági tényezőben pedig bennfoglaltatik a folyadékkondenzátor kapacitása is. Az összefüggés tehát lineáris, iránytényezője k . Ebből megállapíthatjuk, hogy szélesebb mérési tartományhoz kisebb kapacitású folyadékkondenzátor kell. A szigorú linearitás következtében nem szükséges az egyenest sok ponttal hitelesíteni, hanem elég minden méréssorozat mellé egy jól ismert dielektromos állandójú anyagot is megmérni.

Elektrolitok méréséhez a folyadékkondenzátort vékony jól szigetelő bevonattal láttam el és még egy jól megválasztott kapacitást kapcsoltam vele sorba, de az eredmény így sem volt kielégítő. A dielektromos veszteségek a vezetőképesség függvényei lévén mindenhogyan megghamisítják a mérési eredményeket.

Példa a mérés keresztülvitelére:

A mérőkondenzátor skálahitelesítése a legkisebb folyadékkondenzátor esetén kloroformmal és benzollal történhetik és természetesen a levegő dielektromos állandóját 1-nek véve még egy pont adott. A mérőkondenzátor elfordulása a két állapot között (tehát amikor levegőben van és amikor a folyadékba merül) kloroform esetében

$$27.90 \pm 0.50 \text{ skálárész}$$

irodalmi érték 18 °C-on $\varepsilon = 5.14$; benzolnál pedig

$$8.95 \pm 0.15 \text{ skálárész}$$

irodalmi érték 19 °C-on $\varepsilon = 2.26$.

Ezen három pontot koordináta-rendszerben ábrázolva, melynek egyik tengelye a dielektromos állandó, másik tengelye a mérőkondenzátor elfordulása, megkapjuk a skálahitelesítő egyenest. Ellenőrzésképpen a már megállapított egyenes segítségével a dioxan és éter dielektromos állandóját mértem meg. Az eredmény az irodalmi értékkel kb. 2%-ra egyezett, ami — tekintetbe véve az anyagok esetleges szennyeződését és a külső hőmérséklet változását — nem mondható rossz eredménynek.

A készüléket a szegedi Báró Eötvös Lóránd Kollégium laboratóriumában készítettem el. Pontossága 0.8%—1.5%. Segítőtársaimnak ezúton is köszönetet mondok.

Apparat zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten.

Es wurden die drei Methoden der D. K. Messung kritisch besprochen und ein neuer Apparat beschrieben. Dieser nach der Schwebungsmethode gebaute Apparat ist billig, handlich, erlaubt rasches Arbeiten mit genügender Genauigkeit und zu chemischen, sowie auch biologischen Messungen, wo man viele Stoffe in kurzer Zeit untersuchen muss, sehr brauchbar. Genauigkeit etwa 0·8 0/0—1·5 0/0.

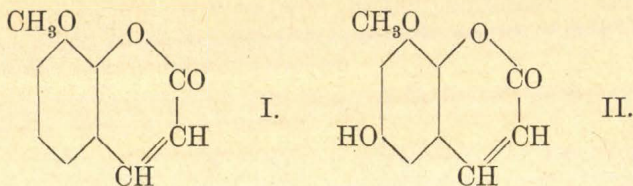
T. v. Tarnóczy.

A 6-oxy-8-methoxycumarin szintézise.¹

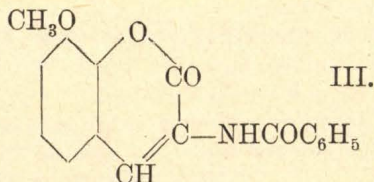
Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1939. XI. 3.

A növényvilágban a dioxycumarinek és alkylaéterjeik mint citropten, aesculetin, scopoletin, ajapin és daphnetin igen elterjedtek. Vizsgálatok, amelyeket már régebben tettem közzé² az o. vanillinról, most a 6-oxy-8-methoxycumarin szintéziséhez vezettek. Az o. vanillinból a Perkin-féle reakció útján 8-methoxycumarin (I.) képződik:



G. Bargellini³ vizsgálatai szerint a cumarinek lúgos közegben káliumpersulfát hatására 6-oxycumarinekké alakulnak át. Ha 8-methoxycumarint lúgban oldunk és káliumpersulfátot adunk hozzá, úgy néhány napi állás után közönséges hőmérsékleten 6-oxy-8-methoxycumarin képződik. Azonkívül még a hippursav hatását o. vanillinre is vizsgáltam. Rendes módon az aromás aldehidekből és hippursavból 2 molekula víz kiválása közben azlactonok képződnek. Hippursav behatásakor o. vanillinre a reakció részben szabálytalanul megy végbe, amennyiben a sárgaszínű azlacton mellett még egy szintelen termék, 8-methoxy 3-benzoylaminocumarin (III.) képződött:



¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Mat. és Term.-tud. Értesítő **43**, 35, 8 (1926); Journal für prakt. Chemie **112**, 60 (1926).

³ Gazz. chim. Ital. **46**, 249 (1926).

Kísérleti rész.

O. Methoxycumarin.

E vegyületet T. A. M. *Noelting*¹ egy nehezen hozzáférhető szaklapban ismertette és nekem csak a Chem. Centralblatt² rövid kivonata állott rendelkezésemre, amelyben kísérleti adatok e vegyület előállítására nincsenek. Ezért magamnak kellett e vegyület előállítására a legjobb kísérleti körülményeket megállapítani, mert kitűnt, hogy a választott kísérleti körülmények szerint még egy másik vegyület (a megfelelő fahéjsav) is képződhet nagyobb mennyiségben a reakciónál, amely Noelting figyelmét elkerülte.

10 g o. vanillint 20 g vízmentes nátriumacetáttal és 20 cm³ ecetsavanhidriddel 8 óra hosszat olajfürdőben 170—175 C°-ra hevítünk. A reakciós terméket egy óra hosszat vízgőzzel desztilláljuk, a desztilláló lombik tartalmát (750 cm³) még melegen szűrjük és jeges vízbe állítjuk. Az o. methoxycumarin hamar kikristályosodik s agyagtányéron kiszáritjuk. A desztilláló lombikban visszamaradó olajos terméket 1 liter vízzel kifőzzük és szűrés után egy második kristályosodást nyerünk. Össztermelés 4.6 g. Benzol és ligroin keverékéből átkristályosítjuk s akkor az előző adattal³ egyezően 88 C°-on olvad.

10 g o. vanillint 30 cm³ ecetsavanhidriddel és 20 g nátriumacetáttal 8 óra hosszat olajfürdőben 175—180 C°-on hevítünk. Ezután vízgőzzel desztilláljuk és a desztilláló lombik tartalmát melegen szűrjük. A lehűléskor 2 g cumarin vállott ki. Az anyalúgot sósavval megsavanyítjuk és így 3.2 g 3-methoxy 2-acetoxifahéjsav vállott ki. Meleg vízből kristályosítjuk át és csontszénnel színtelenítjük. Színtelen tükben válik ki, amelyek 153—154 C°-on olvadnak.

6-oxy-8-methoxycumarin.

5 g methoxycumarint 8 g nátriumhidroxidból és 80 cm³ vízből készített nátronlúgban melegítés közben feloldunk. Az oldatot jeges vízbe állítjuk és 1 g vasszulfátot kevés vízben oldva hozzáadunk. Ezután 17 g káliumperszulfátot 350 cm³ hideg vízben oldunk és állandó hűtés közben 16—18 C° között a fentebbi oldathoz lassacskán hozzáadagoljuk. A reakciós keveréket négy napig közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a reakcióelegyet jeges vízzel lehűtjük és 12 cm³ tömény kénsav meg 100 cm³ víz lehűlt keverékével megsavanyítjuk. A jéghideg oldatot redős szűrőn megszűrjük és a csapadékot vízzel utánamossuk. A szűrletet éterral háromszor átrázzuk, miáltal a változatlan kiindulási anyagot eltávolítjuk. A reakciónál képződött phenylkénsavszármazék hidrolízise céljából az oldatot egy félórahosszat forraljuk. A lehűlt oldatot éterral háromszor kivonjuk, az éteres kivonatot megszűrjük és vízmentes nátriumszulfáttal száritjuk. Az éter lepárlása után visszamaradó terméket alkohollal kristályosítjuk át, miközben csontszénnel színtelenítünk.

¹ Bull. Soc. ind. Mulhouse 79, 401 (1909) Centr. 1910. I. 1880.

² Centr. 1910. I. 1880.

³ Loc. cit.

4.720 mg anyag adott: 10.790 mg CO_2 -t és 1.890 mg H_2O -t.

A $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 62.50\%$, $\text{H} = 4.16\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 62.28\%$, $\text{H} = 4.45\%$.

A vegyület sárgaszínű tüket képez, amelyek $239-240^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

Hippursav kondenzációja o. vanillinnel.

Normális módon, vagyis vízfürdőn, amint a többi azlactonok képződnek, itt csak magasabb hőmérsékleten történik reakció.

5 g o. vanillint, 7 g hippursavat, 2.5 g vízmentes nátrium-acetátot 13 cm^3 ecetsavanhidriddel 3 óra hosszat olajfürdőben $115-120^\circ\text{C}$ -on hevítünk. A reakciós keveréket alkohollal elegyítjük, majd vízzel, azután újból alkohollal mossuk, végül agyagtányéron szárítjuk ki. Termelés 5 g.

5 g anyagot 200 cm^3 alkohollal a vízfürdőn visszafolyó hűtővel egy óra hosszat hevítünk. A lehűléskor 2.1 g sárga anyag válik ki, amelyet további tisztítás céljából alkoholból kristályosítunk át. A 3-methoxy-2-acetoxy-(α)-benzoyliminofahéjsavanhidrid sárga tüket képez, amelyek $158-159^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

0.1675 g anyag adott: 0.4165 g CO_2 -t és 0.0690 g HO -t.

A $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 67.65\%$, $\text{H} = 4.45\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 67.76\%$, $\text{H} = 4.57\%$.

Az első extrakciónál visszamaradó anyagot 400 cm^3 alkoholból átkristályosítjuk, miáltal 1.6 g szintelen termék nyerünk, amelyet alkoholból még egyszer átkristályosítunk.

0.1680 g anyag adott: 7.05 cm^3 nitrogént (18° , 761 mm).

A $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ képlet alapján a számított érték: $\text{N} = 4.71\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{N} = 4.80\%$.

A vegyület az elemzés szerint 8-methoxy-3-benzylaminocumarin és szintelen tűkben kristályosodik, amelyek $207-208^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

Die Synthese des 6-oxy-8-methoxycumarins.

Im Pflanzenreich sind die Dioxycumarine und ihre Alkyläther wie Citropten, Aesculetin, Scopoletin, Ayapin, Daphnetin sehr verbreitet. Untersuchungen, die ich vor längerer Zeit über o. Vanillin in diesem Journale veröffentlichte, führten mich zur Synthese des 6-Oxy-8-Methoxycumarins. Aus o. Vanillin erhält man nach der Perkinschen Reaktion das 8-Methoxycumarin.

Nach den Untersuchungen von G. Bargellini gehen die Cumarine in alkalischer Lösung durch Kaliumpersulfat in 6-Oxycumarine über. Löst man 8-Methoxycumarin in Alkali und fügt Kaliumpersulfat hinzu, so entsteht nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur daraus 6-Oxy-8-Methoxycumarin.

Ausserdem untersuchte ich auch die Einwirkung von Hippursäure auf o. Vanillin. Normaler Weise erfolgt bei der Kondensation der aromatischen Aldehyde mit Hippursäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Wassers die Bildung von Azlactonen. Bei der Einwirkung von Hippursäure auf o. Vanillin erfolgte die Reaktion zum Teil abnormal, denn neben dem gelb gefärbtem Azlacton entstand auch ein farbloses Cumarinderivat, nämlich 8-Methoxy 3-benzylaminocumarin. [Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 152, 23 (1938).]

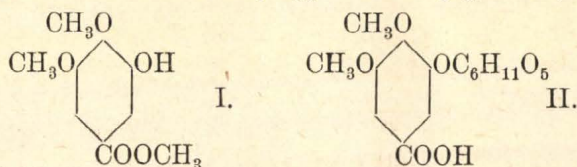
F. Mauthner.

Egy új glukogallussav szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1939. XI. 3.

A szakirodalomban eddig két szintetikus glukogallussav ismeretes. Az egyik a glukosyringasav,² amelynek szintézisét syringasav-methylesterből és acetobromglukózból már régebben ismertettem. A másik glukozidsav a glukogallussav, amelyet *Fischer* és *Strauss*³ állítottak elő. Mindkét vegyületnél a glukóz a para állásban levő hidroxilgyökhöz van kapcsolódva, mert a glukogallussav fölös diazomethannal metilezve, glukosyringasavvá alakul át. A növényvilágból olyan glukogallussav-származékokat is különítettek el, amelyeknél a glukóz a meta állásban levő hidroxilgyökhöz van kapcsolódva. Így az ibolyagyökérből, *Iris florentinából*, egy *iridin*⁴ nevű glukozidet különítettek el, amelynél a glukóz a gallussav meta állásban levő hidroxilgyökével van kapcsolódva. Már régóta megkísérleltem e vegyület szintézisét a fentebbi módon vizes, lúgos, acetonos közegben, de sikertelenül. A kondenzációt ellenben igen jól lehet végezni, vízmentes közegben a *Takahashi-féle*⁵ eljárás szerint. Ha 3,4-dimethylgallussavmethylésztert (I.) és α -acetobromglukózt chinolinban oldunk és ezüstoxidot adunk hozzá, úgy tetraacetylgluko 3,4-dimethyl-



gallussavmethylészter képződik. A szintézis második fázisa pedig éppúgy alakul, mint a glukosyringasavnál. Hideg baritvízzel való elszappanosításkor nemcsak az acylgyökök hasadnak le, hanem a carboxylgyökön levő methylcsoport is elszappanosodik és jó termeléssel gluko 3,4-dimethylgallussav (II) képződik. E vegyület egész más tulajdonságokkal bír, mint az izomér glukosyringasav.

Kísérleti rész.

Tetraacetylgluko 3,4-dimethylgallussavmethylészter.

E vegyület előállításához szükséges 3,4-dimethylgallussavat eljárásom⁶ szerint állítottam elő. A savat methylalkohollal és sósavgázzal methylészterjévé alakítottam és végül ligroinból kristályosítottam át.

¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Mat. és Term.-tud. Értesítő **29**, 26 (1911); Journ. für prakt. Chemie **82**, 271 (1910).

³ Ber. **45**, 3773 (1912).

⁴ Ber. **26**, 2010 (1893).

⁵ Cent. 1926. I. 1646.

⁶ Mat. és Term.-tud. Értesítő **43**, 373 (1926); Annalen der Chemie. **449**, 102 (1926).

3.6 g 3,4-dimethylgallussavmethylésztert feloldunk 10 cm³ vízmentes chinolinban, 9.1 g α -acetobrómglikózt adunk hozzá és üvegpálcával addig keverjük, míg az acetobrómglikóz teljesen fel nem oldódott. Ezután 4.7 g aktív, teljesen száraz ezüstoxidot adunk hozzá és erősen keverjük. Egynehány perc múlva megindul a reakció és ezután még 20 percig keverjük, közben a reakciós edényt egy órára exsiccatorba helyezzük. A reakciós elegyet ekkor 30 cm³ jég-cetettel leöntjük és 10 percig keverjük, majd redős szűrőn 1 liter vízbe szűrjük, miközben a reakciós termék kiválik. A szűrőn levő anyagot 20 cm³ jég-cetettel mossuk és a következő napig állni hagyjuk. A kiváltott reakciós terméket redős szűrőn leszűrjük és vízzel jól kimossuk. Ezután a terméket methylalkoholban oldjuk, kevés ezüst-vegyülettől szűréssel elkülönítjük és az alkoholt ledesztilláljuk. A reakciós termék nem mutatott hajlandóságot a kristályosodáshoz, ezért az alábbi úton közvetlenül elszappanosítjuk.

Gluko 3, 4-dimethylgallussav.

4 g tetraacetylszármazékot 200 cm³ 6%-os baritvízzel 20 óra hosszat közönséges hőmérsékleten a rázógépen erősen összerázzuk. Kevés oldhatatlan termékről leszűrjük és az oldatba 2 óra hosszat széndioxidot vezetünk be. Ezután a báriumkarbonátot leszűrjük és vízzel jól kimossuk. A szűrletből a báriumot közönséges hőmérsékleten híg kénsavval kicsapjuk és a báriumszulfátot Pukall-féle porcellánszűrő segítségével az oldattól elkülönítjük. A megszárt oldatot vacuumban 40 C⁰-on kis térfogatra bepároljuk és ezt vacuumexsiccatorban kénsav felett teljesen beszárítjuk. A porított anyagot ecetsavetilészterrel kivonjuk és az oldatot töményítjük. Eközben a glukozidsav kikristályosodik, amelyet továbbtisztítás céljából ecetsavetilészterből kristályosítunk át. Termelés 0.8 g. 4.400 mg anyag adott: 8.060 mg CO₂-t és 2.295 mg H₂O-t.

A C₁₅H₁₀O₁₀ képlet alapján számított értékek: C = 50.00 %, H = 5.55 %.

Kisérletileg talált értékek: C = 49.95, H = 5.79 %.

A gluko 3,4-dimethylgallussav színtelen tűkben kristályosodik, 197—198 C⁰-on olvad. A vegyület könnyen oldódik vízben.

Die Synthese einer neuen Glucogallussäure.

In der Literatur sind bisher zwei synthetische Glucogallussäuren beschrieben. Die zuerst dargestellt ist die Glucosyringasäure, welche Verbindung ich schon vor längerer Zeit aus Syringasäuremethylester und Acetobromglucose gewonnen habe. Die andere Glucosidsäure ist die von Fischer und Strauss dargestellte Glucogallussäure. Bei beiden Verbindungen ist die Glucose mit der paraständigen Hydroxylgruppe verknüpft, denn die Glucogallussäure geht durch vollständige Methylierung mittelst Diazomethan in die Glucosyringasäure über. Aus dem Pflanzenreich sind auch solche Glucogallussäuren isoliert worden, bei denen die Glucose mit der metaständigen Hydroxylgruppe verknüpft ist. So ist aus der Veilchenwurzel *Iris florentina* ein Iridin genanntes Glucosid isoliert worden, in welchem die Glucose mit der metaständigen Hydroxylgruppe der Gallussäure verknüpft ist. Ich versuchte schon lange die Synthese dieser Verbindungstypen nach der obigen Methode in wässriger acetonischen Lösung, jedoch

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot kat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

1961 MAJ - 2

1971 AUG

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.